ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
MAR 19 '65

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT UND F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

78. BAND, 5.—6. (SCHLUSS-) HEFT
MIT 9 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN IM MAI 1948)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1948

Mh. Chem.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften

Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Sitzungstage: 13. V., 10. u. 24. VI., 7. u. 21. X., 4. u. 18. XI., 2. XII.

Monatshefte für Chemie

1. Für alle mit der Zeitschrift zusammenhängenden Fragen besteht innerhalb der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse die „Kommission für die Monatshefte für Chemie".

2. Die Zeitschrift erscheint bis auf weiteres in einzeln berechneten Heften, je 5 bis 6 Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und nach den entstandenen Herstellungskosten. Für Lieferungen in das Ausland gelten Auslandspreise.

3. Für die Aufnahme kommen ausschließlich Originalarbeiten in Betracht, deren Umfang 20 Seiten nicht übersteigt. Es wird empfohlen, jedem Manuskript normalen Umfanges eine kurze Zusammenfassung (bis zu 10 Druckzeilen) beizufügen (vgl. 5.). Jede Arbeit hat eine Angabe über das Institut, aus dem sie stammt, oder die Anschrift des Verfassers zu enthalten. Abhandlungen polemischen Inhalts werden nur aufgenommen, wenn sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

4. Der Text soll so knapp wie nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen usw. sind auf das Nötigste zu beschränken; Formeln sind möglichst raumsparend zu schreiben. In Fällen, wo ein Rückgriff auf umfangreiches Belegmaterial auf die Dauer gesichert werden soll, kann der Verfasser dieses Material — vorteilhaft in mehrfacher Ausfertigung — bei der Akademiekanzlei, Wien I/1, Universitätsplatz 2, hinterlegen; von dort kann es Interessenten zur Einsicht freigegeben oder für begrenzte Frist leihweise zur Verfügung gestellt werden. Hierüber wird in der in den Monatsheften erscheinenden gekürzten Arbeit ein Vermerk angebracht.

5. Manuskripte für die Monatshefte sind an die Schriftleitung, Herrn Priv.-Doz. Dr. F. Galinovsky, Wien IX/71, Währinger Straße 38 (Tel. A 10-4-50) einzusenden. Die Schriftleitung bestätigt dem Einsender den Tag des Posteinganges. Die Herausgeber legen die von ihnen als geeignet befundenen Manuskripte in der jeweils nächsten Sitzung der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse vor. Hierüber erscheint eine Mitteilung (falls laut Ziffer 3 der Text für eine kurze Zusammenfassung eingereicht wurde, unter deren Beifügung) im „Anzeiger der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Österreichischen Akademie der Wissenschaften", der unmittelbar nach jeder Sitzung erscheint (in Kommission beim Springer-Verlag, Wien I). Die Sitzungstage des laufenden Jahres sind auf dem Umschlag der Monatshefte abgedruckt. Für die während der Ferien einlaufenden Manuskripte ist die Vorsorge getroffen (Beschluß der Klasse vom 21. November 1946), daß sie von einem Mitglied der Kommission geprüft und in Druck gegeben werden,

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Inhaltsverzeichnis

78. Band / 5.—6. Heft

Seite

Tschamler, H. Über eine einfache Laboratoriumsapparatur zur Aufnahme von Abkühlungskurven bis zu Temperaturen von —150° C 297

Kosmath, W. Messungen der Exhalation von Kohlendioxyd aus Kohlensäurewässern. Ein Beitrag zur Badeklimaforschung und zur Frage „Die Gasausscheidung aus gashältigen Flüssigkeiten" 305

Zinke, A. und **F. Hanus.** Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen. XII. Mitteilung: Über die Härtung mit Hexamethylentetramin 311

Zinke, A. und **E. Ziegler.** Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen. XIII. Mitteilung 317

Ziegler, E. und **I. Hontschik.** Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen. XIV. Mitteilung: Molekulargewichtsbestimmungen 325

Ziegler, E. Über die Kondensation von Phenolpseudohalogeniden mit Phenolen 334

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Über eine einfache Laboratoriumsapparatur zur Aufnahme von Abkühlungskurven bis zu Temperaturen von —150° C.

Von H. Tschamler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 4. Nov. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Nov. 1946.)

1. Problemstellung.

Um den Reinheitsgrad einer tiefschmelzenden Flüssigkeit festzustellen, werden gewöhnlich der Siedepunkt, die Dichte, die Brechungszahl und die Dielektrizitätskonstante gemessen. Ein besonders wichtiges Reinheitskriterium ist aber für jede Flüssigkeit ihr Erstarrungspunkt. Kleinste Verunreinigungen oder Beimengungen verändern seine Lage sowie die Länge des konstanten Astes und den weiteren Verlauf der Abkühlungskurve. Die genaue Messung der Erstarrungskurve gibt also auch die Wirksamkeit der zur Reinigung angewandten Methode wieder. Um den Erstarrungspunkt festzulegen, bedarf es grundsätzlich der Aufnahme einer reproduzierbaren Abkühlungskurve. Hiefür ist die wichtigste Voraussetzung die Wahl der *günstigsten Abkühlungsgeschwindigkeit* der Schmelze, wobei in *jedem* Temperaturbereich eine *weitgehende Regulierung* derselben möglich sein muß. Nicht zu selten tritt ja der Fall ein, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit sehr gering ist und ihr dann die Abkühlungsgeschwindigkeit angepaßt werden muß. Gelingt dies nicht, dann wird die Flüssigkeit unterkühlt und kristallisiert u. U. bei wesentlich zu tiefer Temperatur aus. Die dabei frei werdende Erstarrungswärme kann die fortschreitende Abkühlung des Systems während einer gewissen Zeitspanne kompensieren und damit einen Haltepunkt im Erstarrungsdiagramm vortäuschen, der dann fälschlich als Erstarrungspunkt festgelegt wird. Dazu kommen noch die allgemeinen Forderungen: möglichst geringer Substanzbedarf, leichte Beschaffung und Handhabung, zeitlich rasche Aufeinanderfolge der einzelnen Messungen und, ohne grundsätzliche Veränderungen an der Apparatur, ein sehr großer Temperaturbereich.

Unseres Wissens ist eine diesen Bedingungen genügende Laboratoriumsapparatur, die ohne besondere Schwierigkeiten gebaut werden kann, nur für einen wesentlich kleineren Temperaturbereich (+20°C bis −60°C) bekannt[1].

Die von uns verwendete Apparatur ist durch einen dreifachen Schutz der Schmelze durch zwei Dewar- und ein evakuierbares Doppelwandgefäß charakterisiert; nur durch diese Maßnahme wird die Beherrschung der Abkühlungsgeschwindigkeit, der sehr geringe Verbrauch an flüssiger Luft und die klare Sichtbarkeit der kristallisierenden Schmelze erreicht.

2. Experimentelles.

a) Beschreibung der Apparatur (Abb. 1):

In einem versilberten Umhüllungsdewar (D) mit Sichtstreifen (Höhe 17 cm, Durchmesser 10 cm), der auf einem Holzsockel steht, befindet sich ein hochevakuierter Glasdewar (GD) (Höhe 13 cm, Durchmesser 7 cm), der durch eine Isoliermaterialhalterung und einen Korkfuß von der Innenwand des Umhüllungsdewars (D) überall gleich weit entfernt ist. In diesen Glasdewar (GD) wird ein drittes doppelwandiges Glasgefäß (G) mit Absaugansatz so befestigt, daß es vom Glasdewar (GD) gleich weit absteht. Hiefür kommen drei verschiedene Glasgefäße (G) zur Verwendung, und zwar mit einem Abstand zwischen innerer und äußerer Glaswand von 4 mm, 7 mm und 12 mm. Liegt voraussichtlich der Erstarrungspunkt im Temperaturbereich von +20°C bis −100°C, dann wird das 12 mm-, von −70°C bis −130°C das 7 mm- und von −100°C bis −150°C das 4 mm-Glasgefäß eingesetzt. Nun kann man diese Glasgefäße verschieden stark evakuieren und damit den Wärmeübergang von außen nach innen, d. h. die Abkühlungsgeschwindigkeit, regulieren. Nach bereits vorliegenden Erfahrungen tritt zwischen 10^{-3} mm und 1 mm Druck keine merkliche Veränderung des Wärmeüberganges auf, so daß entweder vom Wasserstrahlvakuum nach aufwärts oder — wenn das Wasserstrahlvakuum nicht ausreicht, die Abkühlungsgeschwindigkeit zu bremsen — bei Hochvakuum gearbeitet werden muß; bis jetzt hat sich dieser letztere Fall, bei dem eine größere Menge flüssiger Luft anzuwenden ist, nicht als notwendig erwiesen. Eine mittlere Abkühlungsgeschwindigkeit von ca. 0,5° pro Minute kann so in jedem Temperaturbereich konstant eingestellt, aber, wenn notwendig, auch vergrößert oder verkleinert werden.

In den Glasdewar (GD) reicht bis zur halben Höhe ein Zuführungsrohr für flüssige Luft. Sollte sich die Abkühlungsgeschwindigkeit während des Versuches wesentlich verringern, so kann sofort flüssige Luft nachgepumpt werden. In dem Fall zu rascher Abkühlung kann durch einen Heber (H) die flüssige Luft vorsichtig abgesaugt werden. Im allgemeinen braucht in (G) nur sehr wenig flüssige Luft vorhanden zu sein (siehe b).

In dem Glasgefäß (G) befindet sich das eigentliche Versuchsgefäß (V). In dem Teil, der innerhalb des Glasgefäßes (G) sitzt, ist das Versuchs-

[1] *W. Trautvetter*, Diss. Wien 1941.

gefäß (V) gleichmäßig stark verengt und steht ca. 2 mm von (G) ab. Dieser Zwischenraum wird mit einem Flüssigkeitsmantel aus Petroläther oder techn. Pentan (Isopentan) oder aus einer Mischung von zwei sehr tief erstarrenden Flüssigkeiten (Petroläther – Methylcyclohexan, bzw. Pentan – Äthylchlorid 1 : 2) gefüllt.

Das Versuchsgefäß (V) mit einem Luftmantel zu umgeben, ist unzweckmäßig, da in diesem Fall die Wärmeübertragung nicht reproduzierbar ist. Dagegen kühlt sich das in die Füllflüssigkeit eingebettete Versuchsgefäß (V) auch noch bei sehr tiefen Temperaturen (-140^0 C) gleichmäßig ab, da die Füllflüssigkeit bei dieser tiefen Temperatur noch dünnflüssig ist, die Wärmeleitung also sehr gut und regelmäßig bleibt. Ist die Regulierung der Abkühlungsgeschwindigkeit aus irgendeinem Grund nicht genau eingestellt, dann wirkt sich dies vorerst nur auf den Flüssigkeitsmantel und erst in zweiter Linie in vermindertem Maße auf die Versuchsflüssigkeit aus. Es ist jedenfalls dabei zu beachten, daß bei zuviel Einbettflüssigkeit (Abstand zwischen verengtem Versuchsgefäß (V) und Glasgefäß (G) zu groß) die Abkühlung unregelmäßig werden würde, da dann die nicht gerührte Füllflüssigkeit in ihren verschiedenen Höhenschichten auch verschiedene Temperaturen annehmen würde. Andererseits geht bei einem zu engen Abstand die Wirkung der Einbettflüssigkeit als „Wärmeübertragungsregler" wieder verloren.

Das Versuchsgefäß (V) selbst ist eine Glasprouvette mit abgeflachtem Boden, in dem sich ein Glashubrührer (HR) und ein Flüssigkeitskältethermometer (TH) mit gefärbtem

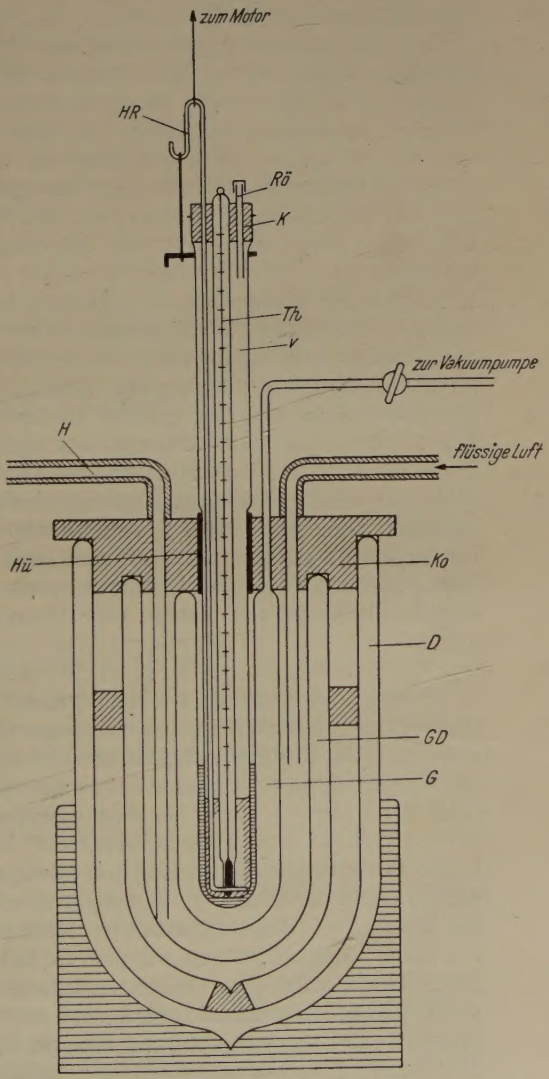


Abb. 1. Apparatur zur Aufnahme von Abkühlungskurven.

Faden (Meßbereich: entweder + 20° C bis – 120° C (Fa. Bender & Hobein) oder + 20° C bis – 210° C (Kr-Thermometer DRP.) befinden. Das Thermometer (TH) wurde in der versuchsfertigen Apparatur (Raumtemperatur: 20° C ± 1°) mit schmelzendem Eis (Schmp.: 0,0° C), doppelt destilliertem Quecksilber (Schmp.: – 38,89° C), fester Kohlensäure (Sbp.: – 78,5°) und flüssigem Sauerstoff (Sdp.: – 182,97° C) geeicht. Die dabei gefundenen Thermometerablesewerte wurden in einem Diagramm gegen die Fixpunktswerte aufgetragen und so für den gesamten Temperaturbereich die Thermometereichkurve festgelegt.

Die Rührgeschwindigkeit beträgt ca. 1 Hub pro Sekunde, die verwendete Flüssigkeitsmenge, deren Erstarrungspunkt gemessen werden soll, ca. 3 ccm.

Das Versuchsgefäß (V) ist oben durch einen Kork (K) verschlossen, der noch ein schmales verstöpseltes Einwurfröhrchen (Rö) enthält, wenn eine Kristallisation nur durch Impfung erreicht werden kann.

Das Zuführungsrohr für die flüssige Luft, das Anschlußrohr des Glasgefäßes (G), der Heber (H) und die Messinghülse (Hü) sind in einen Kork (Ko) genau eingepaßt und mit Siegellack fixiert. Dieser Abschlußkork (Ko) sitzt auf dem Glasgefäß (GD) und dem Umhüllungsdewar (D) auf. Auf diese Weise kann die gesamte Apparatur jederzeit in zwei Teile zerlegt werden, und zwar: einerseits in die Dewarkombination (D und GD) mit flüssiger Luft und andrerseits in die eigentliche Versuchsapparatur (G und V). Diese Zerlegung der gesamten Apparatur in die beiden angeführten Teile hat den großen Vorteil, daß die Apparatur in kurzer Zeit wieder auf Zimmertemperatur gebracht und ohne wesentliche Unterbrechung ein Versuch nach dem anderen durchgeführt werden kann.

Hinter dem Umhüllungsdewar (D) befindet sich ein Spiegel, der Licht, reflektiert von einer seitlich befindlichen abgeschirmten Lampe, in das Innere der Apparatur wirft. Es läßt sich auf diese Weise der gesamte Versuchsverlauf sichtbar verfolgen, ohne Gefahr zu laufen, daß durch direkte Strahlung der Lampe eine thermische Fehlerquelle auftritt.

b) Versuchsverlauf:

Es wird, entsprechend der Kenntnis des ungefähren Erstarrungspunktes der Versuchsflüssigkeit, das jeweils geeignete Glasgefäß (G) verwendet. Nachdem ca. 2 ccm Einbettflüssigkeit mit Hilfe einer Pipette eingefüllt sind, wird das Versuchsgefäß (V) mit ca. 3 ccm der zu untersuchenden Reinflüssigkeit oder Mischung — durch die Messinghülse (Hü) zentriert gehalten — eingesetzt und der Hubrührer eingeschaltet. Nun wird vorsichtig flüssige Luft in den Glasdewar (GD) gepumpt; es genügen im Anfang wenige Kubikzentimeter, wobei der Boden des (G) nicht erreicht wird, was für die Sichtbarkeit der Erscheinung sehr vorteilhaft ist. Nach wenigen Minuten läßt sich bereits am Thermometer feststellen, wie groß die Abkühlungsgeschwindigkeit ist. Ihre Regulierung wird dann durch verschieden starkes Evakuieren des Glasgefäßes (G) durchgeführt. Sobald eine Temperatur von ca. 10° oberhalb des zu erwartenden Erstarrungspunktes erreicht ist, wird die Zeit gestoppt und jede Minute das Thermometer abgelesen. Sobald der Erstarrungspunkt erreicht ist, bzw. ein Auskristallisieren stattfindet, was sich von außerhalb beobachten

läßt, wird alle 15 Sekunden der Thermometerstand abgelesen und notiert. Tritt weitere Abkühlung ein, so wird wieder nur jede Minute registriert. Bei Reinsubstanzen muß, nachdem ca. $^2/_3$ auskristallisiert sind, um den Glashubrührer vor dem Zerbrechen zu schützen, die Rührung abgestellt werden.

Ist der Versuch beendet, wird der Abschlußkork (K) mit den daran befestigten Teilen der Apparatur aus dem Dewar mit der flüssigen Luft herausgenommen. Das Versuchsgefäß (V) wird vorsichtig aufgetaut, gereinigt und getrocknet. Die im Glasdewar (GD) noch befindliche kleine Menge flüssiger Luft wird verblasen. Innerhalb 15 Minuten hat sich die gesamte Apparatur wieder auf Zimmertemperatur erwärmt und kann für einen neuen Versuch verwendet werden. Liegt der Erstarrungspunkt einer Flüssigkeit oder einer Mischung nicht unter -30^0 C, so genügt es, die Füllflüssigkeit herauszupipettieren und durch eine neue, die sich auf Zimmertemperatur befindet, zu ersetzen.

Die Aufnahme einer Abkühlungskurve mit einem Erstarrungspunkt von -40^0 C dauert ca. 40 Minuten, mit einem solchen von -140^0 C annähernd drei Stunden.

Impfung:

Während fast alle Substanzen bei sehr rascher Abkühlung mit flüssiger Luft auskristallisieren, ist dies in vielen Fällen bei normaler Abkühlungsgeschwindigkeit ($0{,}5^0$ pro Minute) ohne außerordentlich starke Unterkühlung nicht zu erreichen; die sich langsam abkühlende Flüssigkeit muß daher mit einem Kristall geimpft werden. Hierzu wird in einer kurzen, ca. 5 ccm fassenden Eprouvette ein kleiner Tropfen Flüssigkeit, in den zwei bis drei ca. 2 cm lange Kapillarröhrchen eintauchen, sehr rasch mit flüssiger Luft zum Auskristallisieren gebracht. Ist die Temperatur im Versuchsgefäß (V) auf ca. 2^0 oberhalb der ungefähren Erstarrungstemperatur der Flüssigkeit gesunken, wird mit einer Pinzette der kleinen Eprouvette eine Kapillare entnommen, rasch durch das geöffnete Einwurfröhrchen (Rö) in das Versuchsgefäß geworfen und dieses sofort wieder verschlossen. Auf diese Weise gelingt es bei einiger Übung, die Unterkühlung auf höchstens 1^0 zu beschränken. Sollte die Kapillare an der Wand des Versuchsgefäßes (V) hängen bleiben, dann wird möglichst rasch auf gleiche Weise eine zweite Kapillare eingeworfen. In diesem Fall ist es aber zweckmäßig, durch Absaugen der flüssigen Luft die Abkühlungsgeschwindigkeit soweit als nur möglich zu verlangsamen, was durch verschiedene Handhabungen, die bereits beschrieben wurden, erreicht werden kann.

c) Fehlerquellen:

1. Es kann die Abkühlungsgeschwindigkeit zwar annähernd konstant gehalten und reguliert werden, eine *genaue Kontrolle* ist jedoch nicht möglich. Darauf wird bei einer weiteren Verbesserung der Apparatur das Hauptgewicht gelegt werden.

2. Flüssigkeitskältethermometer stellen sich bei tiefen Temperaturen nur äußerst langsam auf die tatsächlich vorhandene Temperatur der Versuchsflüssigkeit ein, so daß die Abkühlungsgeschwindigkeit u. U. größer als die Einstellungsgeschwindigkeit der Thermometerflüssigkeit ist und deshalb die abgelesenen Temperaturen als etwas zu hoch angesprochen werden müssen.

3. Es ist oft nur schwer zu verhindern, daß der Ring des Glashubrührers, besonders im Stadium des laufenden Auskristallisierens, an das Thermometer anstößt bzw. schleift und daher die abgelesene Temperatur durch Reibung etwas erhöht wird.

4. Die Abkühlung erfolgt immer von unten, so daß der Boden des Versuchsgefäßes (V) etwas stärker gekühlt sein wird als die Wände. Wahrscheinlich ist dieser Fehler nur klein; jedenfalls begann bei keinem Versuch das Auskristallisieren vom Boden her.

5. Es wurde die Korrektur für den herausragenden Faden des Thermometers nicht berücksichtigt. Eine genaue Bestimmung ist nicht möglich; denn zwischen dem Flüssigkeitsspiegel und dem anderen Ende des Thermometers herrschen ganz unübersichtliche Temperaturverhältnisse. Wenn aber bei der Thermometereichung für jeden Fixpunkt dieselben allgemeinen Versuchsbedingungen (annähernd gleichbleibende Raumtemperatur, gleichbleibende Menge der Versuchsflüssigkeit, der Eintauchtiefe des Thermometers und der Rührgeschwindigkeit, stets gleiche Abkühlungsgeschwindigkeit) eingehalten werden, so ist wohl der größte Teil dieses Fehlers bereits in den Ablesewerten enthalten und somit berücksichtigt.

6. Für die tiefen Temperaturen (-80^0 C bis -150^0 C) sind keine Festpunkte erster Ordnung zur Thermometereichung festgelegt, so daß spezifische Ungenauigkeiten des Flüssigkeitskältethermometers nicht berücksichtigt werden konnten.

d) Meßgenauigkeit:

Unter Berücksichtigung aller angeführten Fehlerquellen dürften die gefundenen Erstarrungspunkte im Bereich $+20^0$ C bis -80^0 C auf $\pm 0{,}2^0$, zwischen -80^0 C und -150^0 C auf $\pm 0{,}5^0$ sicher sein.

e) Durchgeführte Messungen:

Es wurden für diese Arbeit solche Flüssigkeiten ausgewählt, deren Erstarrungspunkte über den gesamten Temperaturbereich verteilt liegen, um die allgemeine Verwendbarkeit der beschriebenen Apparatur aufzuzeigen.

Bei den einzelnen Bestimmungen wurde so vorgegangen, daß bei einem ersten Versuch eine Abkühlungsgeschwindigkeit von ca. 1^0 pro Minute eingestellt wurde, um die ungefähre Lage des Erstarrungspunktes und sonstiger beobachtbarer beim zweiten Versuch zu berücksichtigender Erscheinungen (z. B. starke Erhöhung der Zähigkeit, glasartiges Erstarren, plötzliches Auskristallisieren, Kristallisationsart usw.) festzustellen. Damit ist aber nun jener Bereich von etwa 10^0 festgelegt, währenddessen beim zweiten Versuch genauestens alle oben beschriebenen Verhaltungsmaßregeln eingehalten werden. Die Ergebnisse für die folgenden reinen Flüssigkeiten sind (Abb. 2):

1. *para-Xylol:* Das Präparat „Merck puriss." wurde über met. Natrium getrocknet und fraktioniert destilliert. Hauptfraktion: Sdp.: $138{,}0^0$–$138{,}2^0$/korr.; d_{20}^{20}: 0,8608; n_D^{20}: 1,49575; ε^{20}: 2,24 ($\lambda = 300$ m). *Schmp.*: $+ 13{,}2^0$.

2. *1,2-Dichloräthan:* Das Präparat „Merck p. A." wurde über Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert destilliert. Hauptfraktion: Sdp.: $83{,}9^0$/korr.; d_{20}^{20}: 1,2506; n_D^{20}: 1,44433; ε^{20}: 10,55 ($\lambda = 300$ m); *Schmp.*: $- 35{,}9^0$.

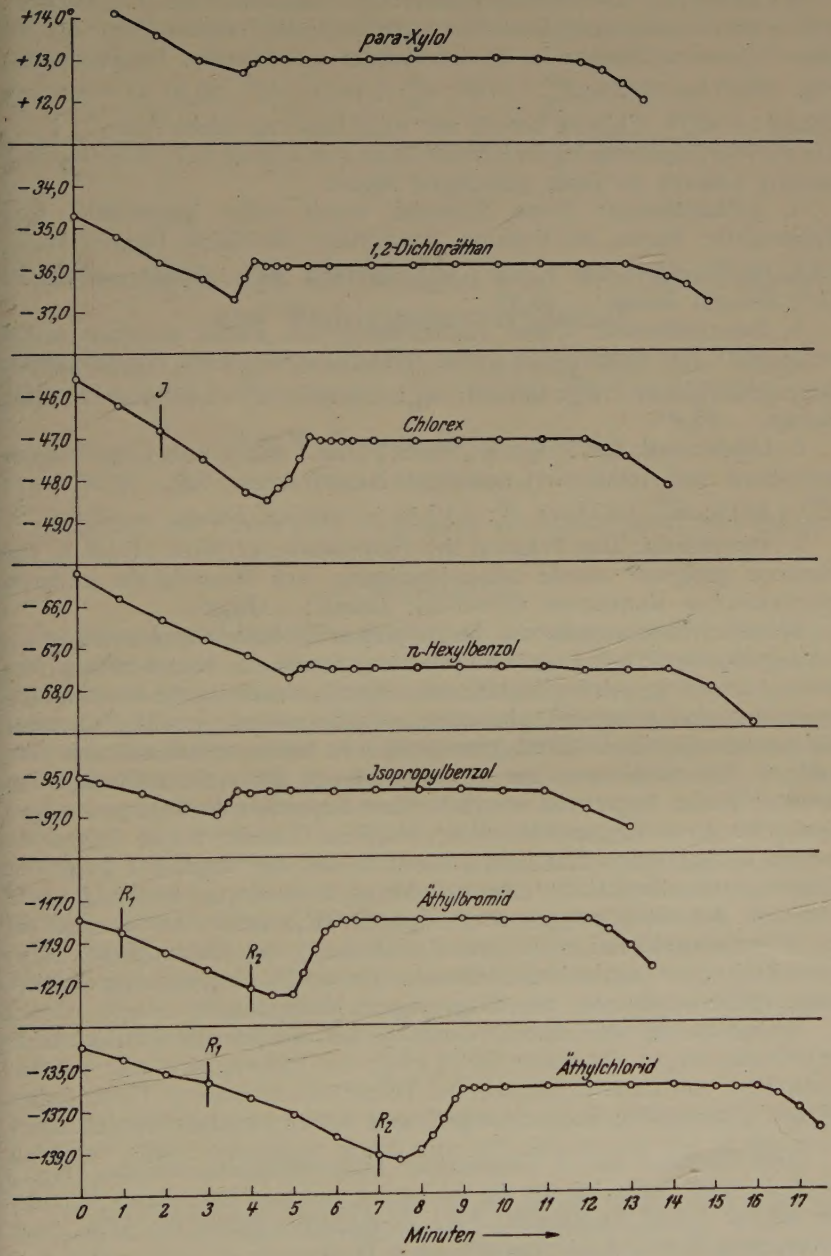


Abb. 2. Abkühlungskurven verschiedener reiner organischer Flüssigkeiten, deren Erstarrungspunkte über den Temperaturbereich + 20° C bis — 150° C verteilt liegen.

3. *Chlorex* (ß,ß'-Dichlordiäthyläther): Das Rohprodukt der „I. G. Farben" wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt; die Fraktion (Sdp.: 178,6°) einer Vakuumdestillation im Stickstoffstrom unterworfen. Hauptfraktion: Sdp.: 69,0° bei 12 mm; d_{20}^{20}: 1,2193; n_D^{20}: 1,45744; ε^{20}: 20,57 ($\lambda = 300$ m); *Schmp.*: *– 47,1°*. Chlorex konnte nur nach Impfung (siehe Abb. 2; I ... Einwurf der Impfkristalle) zur Kristallisation gebracht werden; ohne Impfung erstarrt Chlorex zu einer glasartigen Masse.

4. *n-Hexylbenzol:* Diese Substanz wurde selbst hergestellt[2]. Das Rohprodukt wurde im Vakuum fraktioniert destilliert. Hauptfraktion: Sdp.: 95,5° – 96,1° bei 11 mm; d_{20}^{20}: 0,8545; n_D^{20}: 1,48444; ε^{20}: 2,30 ($\lambda = 300$ m); *Schmp.*: *– 67,5°*.

5. *Isopropylbenzol:* Dieser Kohlenwasserstoff wurde ebenfalls selbst hergestellt[3]. Das Rohprodukt wurde fraktioniert destilliert. Hauptfraktion: Sdp.: 152,9°/korr.; d_{20}^{20}: 0,8620; n_D^{20}: 1,49137; ε^{20}: 2,40 ($\lambda = 300$ m); *Schmp.*: *– 95,8°*.

6. *Äthylbromid:* Das Präparat „Merck puriss." wurde über Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert destilliert. Hauptfraktion: Sdp.: 38,3°/korr: d_{20}^{20}: 1,4510; n_D^{20}: 1,42357; ε^{20}: 9,50 ($\lambda = 300$ m); *Schmp.*: *– 118,0°*.

7. *Äthylchlorid:* Das Präparat der Heilmittelwerke Wien „DAB. 6, für Narkose geeignet" wurde ohne Reinigung und Messung der anderen physikalischen Konstanten verwendet: *Schmp.*: *– 136,0°*.

Bei den Abkühlungskurven des Äthylbromids und Äthylchlorids ist es, bedingt durch die tiefe Lage der Erstarrungspunkte der beiden Substanzen, äußerst schwierig, sobald Kristallisation eintritt, einerseits die Abkühlungsgeschwindigkeit genügend zu bremsen und andrerseits die gesamte Apparatur auf der betreffenden Erstarrungstemperatur zu halten, so daß diese bis zum völligen Auskristallisieren der gesamten Menge der Versuchsflüssigkeiten erhalten bleibt. Impfen ist ebenfalls ohne besondere Maßnahmen wegen der tiefen Erstarrungspunkte nicht möglich. Deshalb wurde folgendermaßen vorgegangen: Aus dem 1. Versuch war die ungefähre Lage der Erstarrungspunkte bekannt; beim 2. Versuch wurde die Rührung ca. 1° oberhalb des Erstarrungspunktes abgestellt (R_1; siehe Abb. 2) und auf ca. 3° unterkühlt. Bei plötzlicher Einschaltung der Rührung (R_2; siehe Abb. 2) beginnt starke Kristallisation. Man erhält so genau reproduzierbare Abkühlungskurven mit ausgeprägten Haltepunkten.

Schließlich sei noch darauf verwiesen, daß die beschriebene Versuchsanordnung wegen der guten Sichtbarkeit der Füllung sich sehr gut zur Aufnahme von Entmischungskurven beschränkt mischbarer Flüssigkeiten eignet. Über solche Beobachtungen wird später berichtet werden.

Dem Vorstand des I. Chemischen Universitätslaboratoriums, Herrn Prof. *L. Ebert*, habe ich für die Anregung und sein besonderes Interesse an meiner Arbeit zu danken. Herr *R. Reiberger* führte die phys.-chem. Messungen durch. Auch ihm gilt mein Dank.

[2] *Weygand:* „Org. chem. Experimentierkunst" (1938) S. 478.
[3] *H. Meyer* und *K. Bernhauer*, Mh. Chem. **53/54**, 721 (1929).

Messungen der Exhalation von Kohlendioxyd aus Kohlensäurewässern.

Ein Beitrag zur Badeklimaforschung und zur Frage „Die Gasausscheidung aus gashältigen Flüssigkeiten."*[1]

Von **W. Kosmath**, Baden bei Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 7. Nov. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Nov. 1946.)

1. Einleitung.

In dieser Arbeit werden die Ergebnisse von Messungen der Exhalation von Kohlendioxyd aus der freien ruhigen Wasseroberfläche verschieden konzentrierter gegenüber der „optimalen Sättigung"[2] ungesättigter chemisch reiner CO_2-Wässer in einem Konzentrationsbereich von 100 bis 800 mg/l bei einer Wassertemperatur von 21° C und 35° C unter dem herrschenden Luftdruck mitgeteilt. Die optimalen Sättigungswerte für CO_2 bei den angegebenen Wassertemperaturen betragen: 1640 mg/l bei 21° C und 1105 mg/l bei 35° C. Bei den vorliegenden Messungen ist die CO_2-Ausscheidung aus den CO_2-Wässern ohne Bläschenbildung vor sich gegangen. Diese Untersuchungen sind im August 1943 im Moorforschungsinstitut in Franzensbad (Direktor *W. Benade* †) durchgeführt worden.

Ist m der Zahlenwert der CO_2-Masse, die in z Zeiteinheiten aus f Flächeneinheiten bei gleichbleibender Wassertemperatur und gleichbleibender Wasser-CO_2-Konzentration vom Wasser abgegeben wird, so besteht zwischen den Zahlenwerten dieser Größen die Gleichung

$$m = \varepsilon \cdot f \cdot z \qquad (1)$$

Diese Gleichung besagt, daß die Größe ε, die den Namen „CO_2-Exhalation" führt, numerisch gleich der CO_2-Masse ist, die in der Zeit-

---

* In memoriam *Wilhelm Benade,* dem bahnbrechenden Forscher und Begründer der modernen medizinisch-naturwissenschaftlichen Peloidforschung.

[1] Frühere Mitt.: *W. Kosmath*, S. B. Akad. Wiss. Wien, Abt. II b **152**, 11 (1943); Mh. Chem. **74**, 189 (1943); Balneologe **10**, 252 (1943); Balneologe, Art. 584.

[2] Der Begriff „optimale Sättigung" ist identisch mit $q \cdot 10^4$ (*E. Wollmann*; Balneologe **9**, 145, 173 [1942].)

einheit aus der Flächeneinheit ausgeschieden wird, oder anders ausgedrückt, daß ε durch die CO_2-Masse gemessen wird, die von der Flächeneinheit in der Zeiteinheit exhaliert wird.

CO_2-Exhalationswerte sind nicht nur für die Badeklimaforschung von Bedeutung, weil man dadurch einen quantitativen Beitrag zur Erklärung der in den Badeklimaten der Kohlensäurebäder festgestellten Luft-CO_2-Konzentrationen aus den CO_2-Konzentrationen der Heilwässer erhält, sondern auch zur Erklärung der CO_2-Verluste beim gewöhnlichen Trinken CO_2-hältiger Wässer nach dem derzeit in den Heilbädern bei den Trinkkuren noch allgemein üblichen Verfahren.

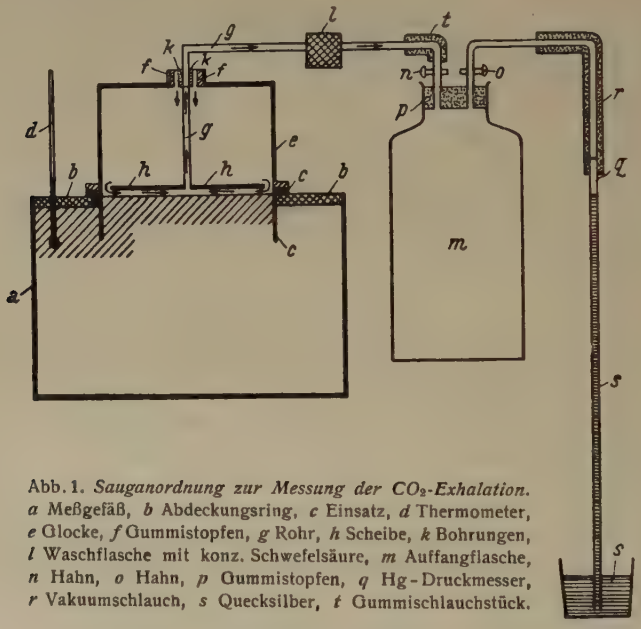


Abb. 1. *Sauganordnung zur Messung der CO_2-Exhalation.* *a* Meßgefäß, *b* Abdeckungsring, *c* Einsatz, *d* Thermometer, *e* Glocke, *f* Gummistopfen, *g* Rohr, *h* Scheibe, *k* Bohrungen, *l* Waschflasche mit konz. Schwefelsäure, *m* Auffangflasche, *n* Hahn, *o* Hahn, *p* Gummistopfen, *q* Hg-Druckmesser, *r* Vakuumschlauch, *s* Quecksilber, *t* Gummischlauchstück.

2. Methode.

Die vorliegenden Untersuchungen sind nach den gleichen Gesichtspunkten der seinerzeitigen H_2S-Exhalationsmessungen aus H_2S-Wässern vom Standpunkt der Badeklimaforschung aus durchgeführt worden. Zur Messung der CO_2-Exhalation ist eine Apparatur benützt worden, welche der in der Arbeit „Messungen der Exhalation von Schwefelwasserstoff aus Schwefelwasserstoffwässern" beschriebenen „Apparatur zur Messung der H_2S-Exhalation" entspricht. Vor jeder Messung ist dieser Exhalationsapparat mit 10 l frisch hergestelltem CO_2-Wasser gewünschter Konzentration gefüllt worden. Dieses erhält man dadurch, daß man entsprechend lang CO_2 aus einem Kippapparat nach Reinigung und Trocknung durch destilliertes Wasser langsam hindurchströmen läßt.

An den „Exhalationsapparat" ist ein 4,5 l fassendes evakuiertes Glasgefäß *m* angeschlossen (Abb. 1), in das während des Exhalationsversuches die über die freie exhalierende Wasseroberfläche von 2,00 dm^2 hinwegströmende Luft, die das exhalierte CO_2 aus dem Exhalationsapparat mitführt, aufgefangen wird. *(r, q, s)* ist ein Hg-Gasdruckmesser und *l* eine kleine Waschflasche mit chemisch reiner konzentrierter Schwefelsäure. Aus der Beobachtung des zeitlichen Absinkens des Hg-Meniskus im Steigrohr *(q, s)* des Druckmessers *(r, q, s)* und des Aufsteigens der Luftblasen in der Schwefelsäure *(l)* gelingt es leicht, durch Regulierung des Hahnes *(n)* auf die Strömungsgeschwindigkeit von 0,2 l/min einzustellen. Bei einer so geringen Strömungsgeschwindigkeit ist eine Saugwirkung des Luftstromes auf die freie exhalierende Wasseroberfläche nicht zu befürchten. Ein Exhalationsversuch dauert 20 Minuten.

Die Zimmerluft, die während des Versuches in den Exhalationsapparat einströmt, enthält Kohlensäure. Damit der CO_2-Gehalt derselben während der Exhalationsmessungen möglichst klein wird, ist stets vor Beginn der Messungen der Arbeitsraum, in dem diese Versuche durchgeführt worden sind, gründlichst gelüftet worden. Ferner sind alle Manipulationen, bei denen ein Entweichen größerer CO_2-Mengen möglich war, in abliegenden Nebenräumen vorgenommen worden. Um diesen Zimmerlufteffekt bei den Exhalationsmessungen zu erfassen, ist es bei kleinen Wasser-CO_2-Konzentrationen erforderlich, gleichzeitig parallel unter den gleichen Versuchsbedingungen Zimmerluftproben an der Stelle des Einströmens der Zimmerluft in den Exhalationsapparat abzusaugen. Um den reinen Exhalationseffekt zu erhalten, muß der Zimmerlufteffekt von dem gemessenen Gesamteffekt abgezogen werden. Bei größeren Wasser-CO_2-Konzentrationen ist der Zimmerlufteffekt gegenüber dem Exhalationseffekt so klein, daß jener nicht mehr berücksichtigt werden muß.

Da die Auffanggefäße *(m)* 4,5 l fassen und beim Saugversuch in 20 Minuten bei einer Saugeschwindigkeit von 0,2 l/min nur 4 l Luft darin eingesaugt werden, so liegt das zeitliche Ende des Exhalationsversuches sowie des Ansaugens der Zimmerluft vor dem Zeitpunkt des Erreichens eines Druckausgleiches in dem Auffanggefäß *(m)*. Im Endpunkt des Versuches werden die Auffanggefäße, in denen somit Unterdruck herrscht, geschlossen, von den Saugleitungen abgeschaltet und in jene mittels einer Pipette ein bekanntes

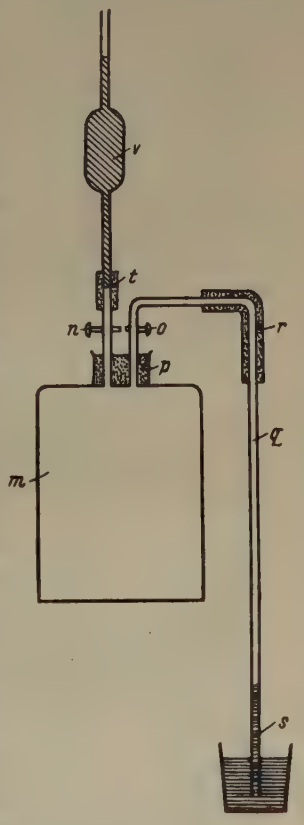


Abb. 2. *Anordnung zur Einsaugung der Barytlösung in die Auffangflasche.* *m* Auffangflasche, *n* Hahn, *o* Hahn, *p* Gummistopfen, *q* Hg-Druckmesser, *r* Vakuumschlauch, *s* Quecksilber, *t* Gummischlauchstück, *v* Pipette.

Volumen, 50 oder 100 ccm einer Barytlösung bekannter Konzentration (0,1 bzw. 0,05 normal) eingesaugt, dadurch, daß der Hahn *(n)* (Abb. 2) geöffnet wird, nachdem man zuvor die gefüllte Pipette *(v)* in den Rohransatz *(t)* eingesetzt hat.

Die Füllung der Pipette *(v)* mit der $Ba(OH)_2$-Lösung sowie die weitere chemische Verarbeitung der aufgefangenen Luftproben wird dann so, wie dies in der Arbeit „Ein Verfahren zur Messung der Luft-CO_2-Konzentrationen und deren räumlichen Verteilung in den Badeklimaten der Heilbäder" beschrieben ist, durchgeführt.

Es muß nachdrücklichst darauf hingewiesen werden, daß das vorliegende Verfahren nur Durchschnittswerte liefert, die nur als erste Annäherung an die Wirklichkeit angesprochen werden können. Weitere Versuche mit grundsätzlich verschiedenen Versuchsanordnungen könnten vielleicht zur Erfassung des Annäherungsgrades der vorliegenden Ergebnisse an die Wirklichkeit führen.

Tabelle 1.

$\varepsilon = 0{,}79 \times 10^{-3} \cdot k$			$\varepsilon = 1{,}56 \times 10^{-3} \cdot k$		
Wassertemperatur: 21°			Wassertemperatur: 35°		
k mg/l	ε in 10^{-3} mg/dm² · min	c in 10^{-3} dm/min	k mg/l	ε in 10^{-3} mg/dm² · min	c in 10^{-3} dm/min
105	84	0,80	102	161	1,57
121	93	0,77	118	200	1,70
145	110	0,76	140	207	1,48
200	150	0,75	182	270	1,48
213	151	0,71	204	302	1,47
265	203	0,77	275	427	1,55
320	227	0,71	331	495	1,50
375	335	0,89	405	650	1,60
410	310	0,74	425	703	1,65
433	351	0,83	442	760	1,72
445	363	0,81	471	702	1,49
463	380	0,82	483	730	1,51
482	405	0,84	512	810	1,58
520	400	0,77	543	875	1,63
532	410	0,77	571	868	1,52
560	440	0,78	630	1060	1,68
620	510	0,82	645	970	1,50
638	535	0,84	693	1120	1,62
682	520	0,76	740	1083	1,46
721	565	0,78	780	1220	1,56
	Mittelwert:	*0,79*		Mittelwert:	*1,56*

k = Wasser-CO_2-Konzentration; ε = CO_2-Exhalation; c = CO_2-Exhalationskoeffizient.

3. Experimenteller Teil.

In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse der durchgeführten Exhalationsmessungen zusammengestellt. Es hat sich gezeigt, daß die CO_2-Exhalation bei einer Wassertemperatur von 21° C und 35° C und einer ruhigen exhalierenden Wasseroberfläche in einem Wasser-CO_2-Konzentrationsbereich von 100 mg/l bis 800 mg/l, also aus gegenüber der optimalen Sättigung ungesättigten CO_2-Wässern, wenn die CO_2-Ausscheidung aus diesen Wässern ohne Bläschenbildung vor sich geht, proportional der Wasser-CO_2-Konzentration ist („Exhalationsgesetz"). Daher gilt für jede der beiden Wassertemperaturen eine Gleichung der Form

$$\varepsilon = c \cdot k \qquad (2)$$

worin ε den Zahlenwert der CO_2-Exhalation und k den Zahlenwert der dazugehörigen Wasser-CO_2-Konzentration bedeuten. Der Proportionalitätsfaktor c, der den Namen „CO_2-Exhalationskoeffizient" führt, wird nach Gleichung (2) durch die Exhalation gemessen, die einer Wasser-CO_2-Konzentration $k = 1$, also hier von 1 mg/l bzw. 1 mg/dm³ entsprechen würde. Wird die Wasser-CO_2-Konzentration k in mg/l bzw. mg/dm³ und die CO_2-Exhalation ε in mg/dm²·min ausgedrückt, so erhält man den CO_2-Exhalationskoeffizienten c in dm/min. Aus der Tabelle 1 ist auch zu ersehen, daß der CO_2-Exhalationskoeffizient c ungesättigter Lösungen bei ruhiger exhalierender Wasseroberfläche und einer CO_2-Ausscheidung ohne Bläschenbildung mit zunehmender Wassertemperatur zunimmt. Dem c-Wert bei 21° C von $0{,}79 \times 10^{-3}$ dm/min steht derselbe von $1{,}56 \times 10^{-3}$ dm/min bei 35° C gegenüber. Diese Werte sind kleiner als die entsprechenden Werte des H_2S-Exhalationskoeffizienten von $1{,}4 \times 10^{-3}$ dm/min bei 22° C und $2{,}2 \times 10^{-3}$ dm/min bei 36° C bei ruhiger exhalierender Wasseroberfläche.

Vergleicht man den Wert von $1{,}56 \times 10^{-3}$ dm/min, der bei ruhiger exhalierender Wasseroberfläche und einer Wassertemperatur von 35° C aus ungesättigten CO_2-Wässern bei einer CO_2-Ausscheidung ohne Bläschenbildung gemessen worden ist, mit dem in der Arbeit „Berechnung der mittleren CO_2-Exhalation aus der freien Oberfläche des Badewassers der Kohlensäurebäder in Franzensbad" angegebenen Wert von 22×10^{-3} dm/min bei der mittleren Wasser-CO_2-Konzentration von 1136 mg/l und einer Wassertemperatur von 34° C, so erkennt man, daß dieser 14mal größer als jener ist. Der Wert von 22×10^{-3} dm/min ist unter der Annahme, daß das Exhalationsgesetz auch für gesättigte und übersättigte CO_2-Wässer bei einer Gasausscheidung mit Bläschenbildung gälte, aus den CO_2-Gehaltsbestimmungen des Badewassers in Franzensbad, die *E. Komma* vom Moorforschungsinstitut durchgeführt hat, errechnet worden. Der Unterschied zwischen diesen beiden Werten des CO_2-Exhalationskoeffizienten erklärt sich vielleicht folgendermaßen: Die freie exhalierende Wasseroberfläche des Badewassers befindet sich während des Badens infolge unvermeidlicher Bewegungen des Badenden in einer mehr oder minder starken Bewegtheit. Dadurch ist die exha-

lierende Wasseroberfläche des Badewassers um ein Vielfaches des Ruhewertes vergrößert. Das CO_2 entweicht aus diesen schwach übersättigten Badewässern überdies auch in Form kleiner Bläschen. Diese zerplatzen an der Wasseroberfläche und erzeugen zusätzlich kleine wellige Erregungen in der Wasseroberfläche. Dies führt zu einer weiteren Vervielfachung der exhalierenden Wasseroberfläche, vor allem dann, wenn diese Bläschen in einer derart großen Zahl je Zeiteinheit und Flächeneinheit entweichen, wie dies bei den Franzensbader Bädern zu beobachten ist.

4. Zusammenfassung.

In dieser Arbeit werden die Ergebnisse einiger Messungen der CO_2-Exhalation aus der freien ruhigen Wasseroberfläche verschieden konzentrierter, gegenüber der optimalen Sättigung ungesättigter, chemisch-reiner CO_2-Wässer in einem Konzentrationsbereich von 100 mg/l bis 800 mg/l bei einer Wassertemperatur von 21° C und 35° C und einer CO_2-Ausscheidung ohne Bläschenbildung unter dem herrschenden Luftdruck mitgeteilt. Es konnte festgestellt werden, daß unter den vorliegenden Versuchsbedingungen die CO_2-Exhalation, die durch die CO_2-Masse, die in der Zeiteinheit aus der Flächeneinheit der freien Wasseroberfläche abgegeben wird, gemessen wird, bei Wassertemperaturen von 21° C und 35° C der Wasser-CO_2-Konzentration proportional ist. Weiters hat es sich gezeigt, daß der Proportionalitätsfaktor c zwischen der CO_2-Exhalation ε und der Wasser-CO_2-Konzentration k, der sogenannte CO_2-Exhalationskoeffizient, bei ruhiger Wasseroberfläche mit zunehmender Wassertemperatur zunimmt. Der CO_2-Exhalationskoeffizient c ist numerisch gleich der CO_2-Exhalation, die bei einer Wasser-CO_2-Konzentration 1, also z. B. von 1 mg/l, vorhanden wäre. Dem Wert des CO_2-Exhalationskoeffizienten von $0{,}79 \times 10^{-3}$ dm/min bei einer Wassertemperatur 21° C steht derselbe von $1{,}56 \times 10^{-3}$ dm/min bei einer Wassertemperatur von 35° C gegenüber. Diese Werte stimmen der Größenordnung nach mit den entsprechenden Werten der H_2S-Exhalationskoeffizienten aus reinen H_2S-Wässern überein.

Es muß nachdrücklichst darauf hingewiesen werden, daß das vorliegende Verfahren nur Durchschnittswerte liefert, die nur als eine erste Annäherung an die Wirklichkeit angesehen werden können.

In der vorliegenden Arbeit wird nur ein kleiner Teil des Fragenkomplexes „Die CO_2-Ausscheidung aus CO_2-haltigen Wässern", und zwar vom Standpunkt der Badeklimaforschung aus behandelt.

Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen.

XII. Mitteilung[1]: Über die Härtung mit Hexamethylentetramin.

Von **A. Zinke** und **F. Hanus.**
Bearbeitet mit **H. Pichelmayer.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

*(Eingelangt am 23. Nov. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 5. Dez. 1946)**

Durch die Ergebnisse unserer bisherigen Untersuchungen[2] und die Arbeiten von *H. v. Euler*[2] und seiner Schule sowie von *K. Hultzsch*[2] wurde ein Einblick in den thermischen Härtungsprozeß von Resolen durch Studium der Härtung von Modellsubstanzen gewonnen. Bei der Hitzehärtung findet zunächst ein Polykondensationsprozeß statt, der unter Beteiligung der Methylolgruppen unter Abspaltung von Wasser zur Ausbildung von Polyäthern führt. Im Sekundärstadium treten dann Veränderungen der primär gebildeten Polyäther ein, es kommt zur Bildung von Methylenbrücken und Entstehung von Spaltprodukten (Phenolaldehyde, methylsubstituierte Phenole und wahrscheinlich Chinonmethide mit ihren Folgereaktionen).

Eine andere Art der technischen Darstellung von Phenol-Formaldehyd-Harzen besteht in der Umsetzung von Phenolen mit Hexamethylentetramin (Hexa). Dieser ebenfalls als Härtung bezeichnete Prozeß wurde bisher wenig untersucht.

Phenole und Hexa geben Additionsverbindungen[3], die z. T. gut kristallisierbar sind, im allgemeinen aber eine geringe Stabilität aufweisen und

---

* Diese Mitteilung wurde schon im Jänner 1945 an die Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft eingesandt, gelangte jedoch nicht mehr zum Druck.

[1] Als XI. Mitteilung gilt die Abhandlung: *A. Zinke* und *E. Ziegler*, „Über die Chemie der Resolhärtung und über den Bau der Phenol-Formaldehyd-Harze", Wiener Chem. Ztg. **47**, 151 (1944).

[2] Literaturzusammenstellung findet sich unter [1].

[3] *B. Tollens* und *H. Moschatos*, Liebigs Ann. Chem. **272**, 271 (1893); *M. Harvey* und *L. H. Backeland*, Ind. Eng. chem. **13**, 135 (1921); *L. H. Smith* und *K. N. Welch*, J. chem. Soc. London **1934**, 729 und 1305; *R. Pummerer* und *I. Hofmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1255 (1923).

häufig schon durch Lösungsmittel in ihre Komponenten gespalten werden. Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen haben wir ebenfalls einige Vertreter dieser Molekülverbindungen dargestellt[4], da wir ursprünglich die Absicht hatten, von diesen ausgehend den Härtungsprozeß mit Hexa zu studieren. Sie erwiesen sich als wenig geeignete Basis für unsere Forschungen, da es häufig schwierig ist, Produkte konstanter Zusammensetzung zu erhalten, und da es sich außerdem als notwendig erwies, das Verhältnis zwischen Phenol und Hexa weitgehend zu variieren.

Über den eigentlichen Härtungsprozeß mit Hexa liegt nur eine kurze Untersuchung von *M. Koebner*[5] vor. *Koebner* betont als besondere Eigenart der Härtung mit Hexa, daß diese Reaktion ohne Abspaltung von Wasser, nur unter Entbindung von Ammoniak abläuft. Er weist nach, daß bei den von ihm eingehaltenen Versuchsbedingungen der Stickstoff des Hexa praktisch quantitativ in Form von Ammoniak abgespalten wird. Aus diesem Ergebnis muß man schließen, daß in den mit Hexa gewonnenen Phenol-Formaldehyd-Harzen Produkte vorliegen, in denen Phenolbausteine durch Methylenbrücken verknüpft sind.

Koebner führt seine Versuche im Proberohr aus, indem er die Mischung von Phenol und Hexa auf Bimsstein verteilt erhitzt und die entweichenden Gase in n-Salzsäure auffängt. Die Menge des übergehenden Ammoniaks ermittelt er durch Titration. Er wählt zwischen Phenol und Hexa ein Verhältnis, das einem großen Überschuß an Phenol entspricht, auf ein Mol Hexa etwa 6 Mol Phenol, und erhitzt zwei Stunden auf 180°.

Bei diesen Versuchsbedingungen ist kaum anzunehmen, daß man einen Aufschluß über Zwischenreaktionen und Zwischenprodukte erhält, die Resultate geben nur ein Bild über die Endstufe des Prozesses.

Da zu vermuten ist, daß bei der Härtung mit Hexa ähnlich wie bei der thermischen Härtung von Resolen Zwischenphasen auftreten, bemühten wir uns, unsere Versuche unter Bedingungen auszuführen, die die Feststellung und gegebenenfalls Isolierung von Zwischenprodukten ermöglichen. Ähnlich wie sich bei der Resolhärtung Aufschlüsse durch Verwendung von Monomethylolverbindungen erreichen ließen, war zu erwarten, daß auch beim Studium der Härtung mit Hexa bei Phenolen mit nur einer reaktionsfähigen Stelle die Isolierung von Zwischenprodukten möglich sein müßte. Tatsächlich ist es uns gelungen, durch Erhitzen von 2,4-Xylenol mit Hexa ein kristallisiertes Reaktionsprodukt zu erhalten, das wir ursprünglich als eine Additionsverbindung ansahen[6]. Da aber diese neue Verbindung durch verdünnte Säuren nicht gespalten wird, ist diese Annahme unzutreffend. Das Produkt dürfte den bisherigen Untersuchungen nach aus Phenolkernen bestehen, die über CH_2-Gruppen durch eine stickstoffhaltige Brücke verbunden sind.

---

[4] p-tert.-Butylphenol-Hexa (1 : 1), farblose Nadeln, Schmp. 132 – 134°; p-Cyclohexylphenol-Hexa (2 : 1), farblose Blättchen, Schmp. 148 – 150°; 3,4-Dimethylphenol-Hexa (3 : 2), farblose Nadeln, Schmp. 112 – 113°; 2,4-Dimethylphenol-Hexa (3 : 1?), farblose Nadeln, wenig beständig, schwer einheitlich zu erhalten, Schmp. 60 – 61°.

[5] *M. Koebner*, Z. angew. Chem. **46**, 251 (1933).

[6] *A. Zinke* und *E. Ziegler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 271 (1944).

Daß bei der Härtung mit Hexa allgemein stickstoffhaltige Zwischenprodukte auftreten, ließ sich durch eingehendes Studium dieses Härtungsprozesses unter Erfassung aller flüchtigen (auch der nicht in Reaktion getretenen) Produkte und des Stickstoffgehaltes der Harze nachweisen.

Wir schlugen folgende Versuchstechnik ein: Das Gemisch von Phenol und Hexa bzw. die Additionsverbindung wurde in einem kleinen Rundkölbchen, dem mit Schliff ein Gasein- und ein Gasableitungsrohr (ähnlich einer Waschflasche) aufgesetzt war, auf die jeweilige Versuchstemperatur im Ölbad erhitzt. Zur besseren Ableitung der flüchtigen Produkte wurde ein getrockneter Luftstrom durch die Apparatur geleitet. Die gasförmigen Reaktionsprodukte wurden in vorgelegter n/10-Salzsäure aufgefangen und der Stickstoffgehalt (Ammoniak und gegebenenfalls Amine) durch Rücktitration bestimmt. An den kälteren Stellen der Apparatur setzte sich unverändertes Hexa, Additionsverbindung (die auch nicht in Reaktion getretenes Hexa enthält) und Phenol ab. Um die Menge des unveränderten Hexa zu ermitteln, wurde das Sublimat mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und der Ammoniakgehalt wie üblich bestimmt. Auch der harzige Rückstand enthält noch unverändertes Hexa. Um auch dieses zu erfassen, wurde das pulverisierte Harz mit Wasser mehrmals ausgezogen und nach dem Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure die Ammoniakbestimmung vorgenommen. Daß der Rückstand tatsächlich praktisch von Hexa frei ist, ergaben Kontrollversuche, bei denen wir das extrahierte Harz mit verdünnter Schwefelsäure kochten. Die Ammoniakbestimmung fiel dabei praktisch negativ aus. Im sorgfältig getrockneten Harz wurde nach dem *Kjeldahl*-Verfahren der Stickstoffgehalt ermittelt.

Aus einer größeren Anzahl von Versuchen mit verschiedenen Phenolen greifen wir nachstehend angeführte Beispiele heraus, deren in den folgenden Tabellen enthaltenen Ergebnisse besprochen werden sollen.

Die Tabellen enthalten folgende Angaben: 1. die Reaktionstemperatur, 2. die Einwaage Phenol, 3. die Einwaage Hexa, 4. bis 6. den Ammoniakgehalt in Mol Ammoniak (bezogen auf die Einwaage Hexa) der flüchtigen Produkte, des Sublimates und des Harzauszuges. Die Summe der beiden letzten Werte (unter 7) ergibt den Ammoniakgehalt des nicht in Reaktion getretenen Hexa. Die Zeile 8 enthält das Harzgewicht in Gramm und 9. die Menge des Stickstoffes in Prozenten, der im Harz chemisch gebunden ist und nach dem Mikro-*Kjeldahl*-Verfahren bestimmt wurde. Um einigermaßen verläßliche Werte zu erhalten, wurde jeweils der Durchschnittswert von mehreren Bestimmungen angegeben. Zur Ausbeute an Harzkörper ist zu bemerken, daß diese Werte infolge der verschiedenen Verluste nicht sehr genau sind. Die Genauigkeit gestattet keine formelmäßige Berechnung, wohl aber ist sie für die Beurteilung des Reaktionsablaufes hinreichend. Die Reaktionszeit betrug jeweils eine Stunde.

Tabelle I enthält Versuche mit p-Cyclohexylphenol, das sich auch bei unseren früheren Versuchen als Ausgangsverbindung bewährt hat. Aus den Ergebnissen dieser Versuche ist zu ersehen, daß die Menge des in Reaktion getretenen Hexa Schwankungen unterliegt, was darauf zurück-

zuführen ist, daß bei tieferen Temperaturen mangelhafte Reaktion eintritt und bei höheren ein Teil noch vor Eintritt der Reaktion wegsublimiert. Die Mengen des gasförmig entweichenden Ammoniaks bzw. der Amine nehmen mit steigender Temperatur zu, im Zusammenhang damit nimmt bis zu einem bestimmten Bereich auch der Stickstoffgehalt des Harzes zu und die Menge des unveränderten Hexa ab. Bei weiterer Erhöhung der Reaktionstemperatur nimmt hingegen der Stickstoffgehalt des Harzes ab, die Menge des gasförmig entbundenen Ammoniaks steigt aber wesentlich, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß nun ein Teil des Stickstoffes des primär entstandenen Harzes in einer Sekundärreaktion als Ammoniak oder Amin abgespalten wird.

Die Tabellen II und III enthalten Versuche mit der Additionsverbindung p-tert.-Butylphenol-Hexa (1:1) und einer entsprechenden Mischung der beiden Komponenten. Hier zeigt sich, daß die Reaktion mit dem Gemisch einen übersichtlicheren Verlauf ergibt, während die Werte, die mit der Additionsverbindung erhalten wurden, sprunghaft sind und bei Doppelbestimmungen schlechte Übereinstimmung zeigen. Die mit der Mischung erhaltenen Resultate ergeben das gleiche Bild wie die Tabelle I.

Phenol-Hexa (1:1) gibt sowohl in Mischung (Tabelle IV) wie auch als Additionsverbindung (Tabelle V) Resultate, die zwar untereinander gute Übereinstimmung zeigen, im übrigen aber noch kein klares Bild erkennen lassen. Offenbar liegen hier besondere Verhältnisse vor, da es sich hier um ein Phenol mit drei reaktionsfähigen Stellen handelt.

Auffallend an unseren Versuchsergebnissen ist der Umstand, daß die erhaltenen Harze durchwegs beträchtliche Mengen Stickstoff gebunden enthalten, während nach dem Versuch von *Koebner* der gesamte Stickstoff des Hexa als Ammoniak entweicht. Einen Fingerzeig über die Ursachen des Unterschiedes gibt die Tabelle VI (Phenol-Hexa 3:1) im Vergleich mit den Tabellen IV und V (Phenol-Hexa 1:1).

Beim Versuch, dessen Resultate in der Tabelle VI wiedergegeben sind, entweicht wesentlich mehr gasförmiges Ammoniak als bei den Versuchen IV und V, obwohl im Verhältnis zum Phenol geringere Mengen Hexa vorhanden sind. Dementsprechend enthält das Harz aus Versuch VI weniger Stickstoff gebunden. Es scheint, daß mit zunehmender Phenolmenge die Reaktion in dem Sinne geleitet wird, daß das primär entstehende stickstoffhaltige Harz den Stickstoff in Form von Ammoniak oder Amin verliert; das Phenol wird hierbei gebunden.

Nachdem wir zunächst bei einer Überprüfung die Ergebnisse der Versuche von *Koebner* bestätigen konnten, führten wir auch Versuche mit dem kristallisierten Hexa-Härtungsprodukt des 2,4-Xylenols aus. Diese schon oben erwähnte Verbindung ist wahrscheinlich ein Derivat des Dibenzylamins. Für diese Annahme spricht die Tatsache, daß sie bei der pyrogenen Zersetzung ein Destillat liefert, in dem neben aminartigen Stoffen nicht nur Mesitol, sondern anscheinend auch ein Imin des Xylenolaldehydes enthalten ist, da bei der Aufarbeitung mit verdünnter Salzsäure letzterer isoliert werden konnte.

Dieses kristallisierte stickstoffhaltige Härtungsprodukt zersetzt sich beim Erhitzen auf 190° nicht, vor allem entweicht kein Ammoniak. Wird es hingegen mit der dreifachen Gewichtsmenge Phenol zwei Stunden auf 190° erhitzt, so entweicht fast die ganze Menge des gebundenen Stickstoffes als Ammoniak bzw. als Amin. In Übereinstimmung damit läßt sich auch aus einem bei 190° aus Hexa-Phenol (1:1) gewonnenen Harz (Tabelle IV, Spalte 3, Stickstoffgehalt: 10,18%) beim neuerlichen Erhitzen mit der etwa dreifachen Menge Phenol mehr als die Hälfte des Stickstoffes in Form von Ammoniak austreiben.

Zusammenfassend läßt sich aus den bisherigen Ergebnissen bezüglich des Härtungsvorganges durch Erhitzen mit Hexa folgendes aussagen: Bei diesem Härtungsvorgang bilden sich in primärer Reaktion zunächst Harze aus, die Stickstoff wahrscheinlich in Form von Poly-benzylamin-Ketten enthalten. Durch höhere Temperaturen bzw. Anwendung größerer Mengen von Phenol wird aus diesen Primärharzen Stickstoff in Form von Ammoniak und vielleicht Aminen herausgespalten, welche Reaktion bei entsprechenden Versuchsbedingungen bis zu stickstofffreien Harzen führen kann.

Der Vorgang scheint demnach ähnlich zu sein, wie der Verlauf der Resolhärtung, bei der, wie einleitend erwähnt, sich zunächst Polyäther ausbilden, die in einer Sekundärreaktion unter Abspaltung verschiedener Produkte, vor allem Wasser und Formaldehyd, verändert werden. Die Versuche werden fortgesetzt und besonders eingehend die Verhältnisse beim Phenol selbst studiert.

Tabelle I. Mischung p-Cyclohexylphenol-Hexa 1:1.

	150°	170°	190°	210°	230°
1. Temperatur					
2. Einwaage Phenol in Gramm	0,5074	0,4031	0,4068	0,3964	0,3873
3. Einwaage Hexa in Gramm	0,4035	0,3206	0,3235	0,3152	0,3080
4. Flüchtiges Produkt in Mol NH_3	0,60	0,67	0,75	0,76	1,05
5. Sublimat in Mol NH_3	0,55	0,70	0,64	1,41	1,43
6. Harzauszug in Mol NH_3	1,38	1,36	1,07	0,69	0,03
7. Summe des nicht in Reaktion getretenen Hexa in Mol NH_3	1,93	2,06	1,71	2,10	1,46
8. Harzmenge in Gramm	0,72	0,60	0,60	0,53	0,54
9. Stickstoffgehalt des Harzes in Prozenten	5,59	6,19	6,65	7,48	6,78

Tabelle II. Additionsverbindung p-tert.-Butylphenol-Hexa 1:1, Schmp. 132–134°.

	150°	170°	190°	210°
1.				
2.}	0,6978	0,6947	0,6953	0,7086
3.}				
4.	0,46	0,61	0,71	0,80
5.	0,76	0,67	0,65	0,80
6.	1,42	1,63	1,29	0,76
7.	2,18	2,30	1,94	1,56
8.	0,38	0,38	0,42	0,46
9.	9,05	7,40	8,80	9,38

Tabelle III. Mischung p-tert.-Butylphenol-Hexa 1:1.

	150°	170°	190°	210°	230°
1.					
2.	0,3928	0,3928	0,3928	0,3928	0,3928
3.	0,3071	0,3071	0,3071	0,3071	0,3071
4.	0,66	0,78	0,88	0,99	1,36
5.	0,62	0,51	0,58	0,76	1,23
6.	1,56	1,37	1,15	0,74	—
7.	2,18	1,88	1,73	1,50	1,23
8.	0,48	0,47	0,40	0,48	0,44
9.	5,91	6,48	6,37	8,69	6,63

Tabelle IV. Mischung Phenol-Hexa 1:1.

	150°	170°	190°	210°	230°
1.					
2.	0,2813	0,2637	0,2660	0,2802	0,2829
3.	0,4236	0,3971	0,3963	0,4175	0,4215
4.	0,51	0,62	0,69	0,74	0,79
5.	0,58	0,91	1,45	1,33	1,42
6.	1,60	0,35	0,12	0,15	0,02
7.	2,18	1,26	1,57	1,48	1,44
8.[7]	0,40	0,32	0,33	0,41	0,47
9.	9,36	9,95	10,18	9,77	10,48

Tabelle V. Additionsverbindung Phenol-Hexa 1:1, Schmp. 172 – 173°.

	190°	210°	230°
1.			
2.}	0,6995	0,6966	0,7016
3.}			
4.	0,68	0,70	0,86
5.	1,20	1,56	1,07
6.	0,07	0,03	0,07
7.	1,27	1,59	1,14
8.	0,44	0,52	0,48
9.	9,85	10,40	11,20

Tabelle VI. Additionsverbindung Phenol-Hexa 3:1, Schmp. 115 – 124°.

	130°	150°	170°	190°	210°
1.					
2.}	0,9056	1,0092	1,0020	0,7123	0,7909
3 }					
4.	1,48	1,65	1,68	1,65	1,83
5.	0,06	—	—	—	—
6.	0,40	0,05	—	—	—
7.	0,46	0,05	—	—	—
8.	0,65	0,80	0,87	0,61	0,66
9.	7,98	8,87	8,67	7,32	8,73

[7] Bei dieser Versuchsreihe sind die Zahlen für die Harzmenge infolge der Verluste wesentlich zu tief.

Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen.

XIII. Mitteilung.

Von **A. Zinke** und **E. Ziegler.**
Experimentell bearbeitet mit **I. Hontschik.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

Mit 2 Abbildungen.

*(Eingelangt am 23. Nov. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 5. Dez. 1946.)**

Beim thermischen Härtungsprozeß von Phenolalkoholen entstehen zunächst Polyäther, die mit fortschreitender Härtung eine Veränderung erleiden[1]. *A. Zinke* und Mitarbeiter[2] versuchten, Bildung und Veränderung der Polyäther durch Behandeln der Harze mit Bromwasserstoff und Bestimmung des Bromgehaltes der Verseifungsprodukte zu verfolgen (HBr-Methode). Die erhaltenen Bromwerte sind ein Maß für die gebildeten Ätherbindungen und noch vorhandenen Methylolgruppen, sie zeigen auch an, in welchem Umfange Veränderungen dieser Gruppen mit fortschreitender Härtung eintreten.

Die mit verschiedenen Modellverbindungen ausgeführten Versuche[1, 2] ergaben, daß Harze tieferer Härtungstemperaturen überwiegend aus Polyäther bestehen. Mit fortschreitender Härtung, besonders bei höheren Temperaturen, ändert sich aber, wie aus der Abnahme der Bromwerte hervorgeht, das Aufbauprinzip der Harze. Die Anzahl der Ätherbrücken nimmt ab.

Die bisherigen Versuchsergebnisse wurden mit Modellverbindungen erzielt, die bei der Härtung, besonders bei höheren Temperaturen, in Benzol und anderen organischen Lösungsmitteln wenig lösliche oder unlösliche Harze liefern. Da die Behandlung mit Bromwasserstoff in Benzol vorgenommen wird, könnte bezweifelt werden, ob bei den schwer löslichen Harzen vollständige Verseifung eintritt. Bei unvollständiger Umsetzung würden die Bromwerte ein falsches Bild ergeben.

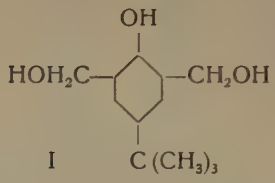
---

* Diese Mitteilung wurde schon im Jänner 1945 an die Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft eingesandt, gelangte jedoch nicht mehr zum Druck.

[1] *A. Zinke* und *E. Ziegler,* Wiener Chem. Ztg. **47**, 151 (1944).

[2] *A. Zinke, M. Tomio* und *K. Lercher,* Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 151 (1942); *A. Zinke* und *E. Ziegler,* Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 264 (1944); *E. Schauenstein* und *S. Bontempo,* Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 75 (1943).

Es schien uns deshalb angezeigt, Versuche mit einer Modellverbindung auszuführen, bei der auch die Härtungsprodukte höherer Temperaturen in Benzol löslich bleiben. Der p-tert.-Butylphenol-dialkohol (I) entspricht diesen Anforderungen. Bei den Versuchen mit dieser Verbindung (I)



I

ermittelten wir nicht nur die Bromwerte der Bromwasserstoff-Verseifungsprodukte der Harze und den Gewichtsverlust, sondern auch die Mengen der flüchtigen Härtungsprodukte Wasser, Formaldehyd und Phenolaldehyde, um einen besseren Einblick in den Ablauf des thermischen Härtungsprozesses zu erzielen. Von einigen Harzproben wurde auch das durchschnittliche Molekulargewicht mit der kryoskopischen Methode in Benzol bestimmt. Die Versuchsergebnisse geben wir in den Abbildungen (1 – 3) und in der Tabelle wieder.

Die Bestimmung der Mengen des bei der Härtung von Resolmodellen sich abspaltenden Wassers und des Formaldehyds brachte uns schon bei früheren Versuchen[3] die ersten Aufschlüsse über den Ablauf des Prozesses. Ähnliche Versuche führten auch *H. v. Euler* und Mitarbeiter[4] aus. Diese Forscher kommen auf Grund ihrer Versuchsergebnisse zu der auch von uns vertretenen Auffassung, daß bei niederen Temperaturen die Reaktion im wesentlichen bei den Ätherketten stehenbleibt, da die Wasserabspaltung in diesem Bereich bis 1 Mol pro Mol Dialkohol beträgt. Bei höheren Temperaturen erfolgt dann eine weitere Wasserabspaltung, die nach *H. v. Euler* und Mitarbeiter[4] durch eine zweite Härtungsreaktion, die Chinonmethidbildung, verursacht ist. Dieser Ablauf ist auch aus der Chloroformlöslichkeit der Harze verschiedener Härtungstemperaturen zu ersehen, die *H. v. Euler* und Mitarbeiter[4] bei Versuchen mit Di-p-kresylmethandialkohol ermittelte. Harze dieser Modellverbindung, die bei 150° unter Abspaltung von etwa 1 Mol Wasser erhalten wurden, demnach der Hauptsache nach aus Ätherketten-Molekülen bestehen, sind chloroformlöslich. Mit zunehmender Wasserabspaltung bedingt, durch Chinonmethidbildung und Oxydoreduktions-Prozesse, nimmt die Chloroformlöslichkeit der Harze infolge Vernetzung und Molekülvergrößerung rasch ab. Ein Zusatz von Paraformaldehyd zum Dialkohol ändert die Löslichkeit der Harze nicht. *Euler* und Mitarbeiter schließen daraus, daß der zugesetzte Formaldehyd mit den Harzmolekülen nicht in Reaktion tritt, wie *Zinke* und *F. Hanus*[5] zur Erklärung der über die Ätherbildung hinausgehenden Wasserabspaltung angenommen haben.

Die mit der HBr-Methode mit dem Phenolalkohol I gewonnenen Resultate stimmen mit früher mit anderen Modellverbindungen[1, 2] erhaltenen grundsätzlich überein.

---

[3] *A. Zinke, F. Hanus* und *E. Ziegler,* J. prakt. Chem. **152**, 126 (1939); *F. Hanus* und *E. Fuchs,* ebenda **153**, 327 (1939); *F. Hanus,* ebenda **158**, 245 (1941).

[4] *S. Kyrning,* Ark. Kem. Mineral. Geol. **15**, Serie A, Nr. 2 (1941); *S. Kyrning,* ebenda **15**, Serie B, Nr. 11 (1941); *H. v. Euler, E. Adler* und *Sv. Tingstam,* ebenda **15**, Serie A, Nr. 10 (1941).

[5] *A. Zinke* und *F. Hanus,* Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 205 (1941).

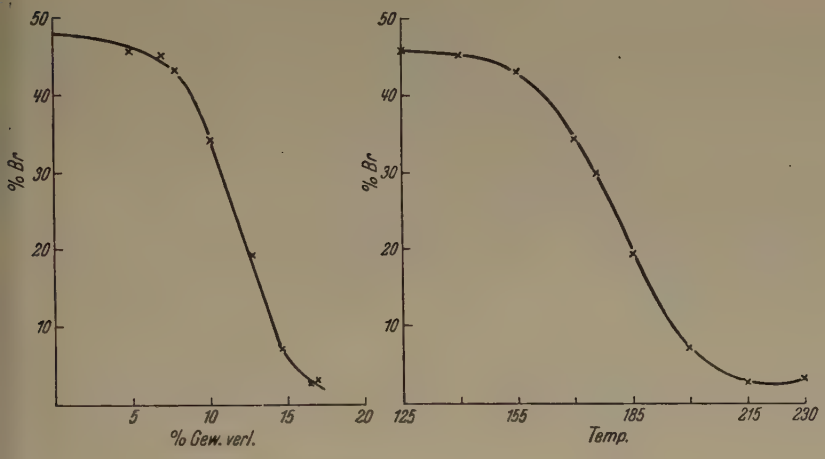


Abb. 1a. Bromgehalt in Abhängigkeit vom Gewichtsverlust.

Abb. 1b. Bromgehalt in Abhängigkeit von der Härtungstemperatur.

Abb. 1. Bromgehalt der Verseifungsprodukte.

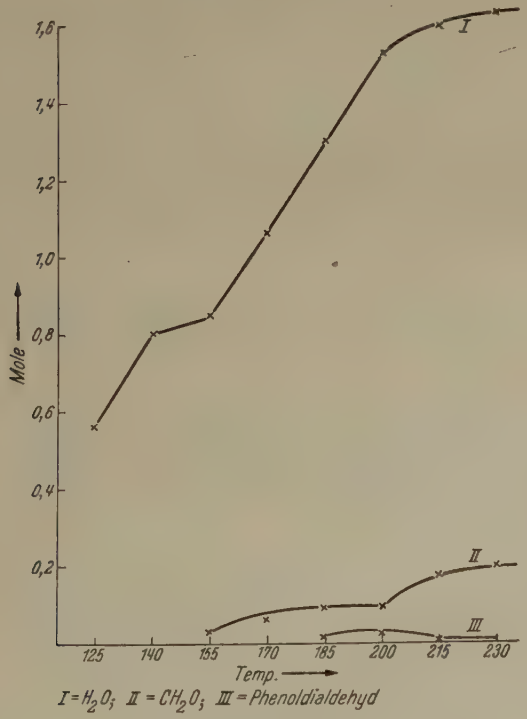


Abb. 2.

Die Versuchsanordnung war folgende: Die Härtung wurde in einem *Erlenmeyer*-Kölbchen (Inhalt 50 ccm) mit seitlich eingesetztem Glasrohr zum Einleiten von Kohlendioxyd vorgenommen. In dieses wurden 4,500 g Versuchssubstanz I eingewogen. Das Erhitzen erfolgte in einem auf 100 – 160° (je nach der Härtungstemperatur) vorgeheiztem Ölbad. Zur Ableitung der flüchtigen Produkte war auf das Kölbchen ein zweifach gebogenes Rohr durch Schliff aufgesetzt, dessen freies Ende in die Vorlageflüssigkeit (60 – 70 cm 1%ige Natronlauge) tauchte.

Nach Beendigung der Härtungsreaktion wurde durch Rückwägen der Gewichtsverlust bestimmt. Die flüchtigen Aldehyde (Formaldehyd, Phenolaldehyde) gelangen zum Teil in die Vorlage, zum Teil setzen sie sich im Ableitungsrohr ab. Zu ihrer Erfassung wurde dieses mit 1%iger wässeriger Natronlauge ausgespült, diese Flüssigkeit mit der vorgelegten vereinigt und dann auf 200 ccm aufgefüllt. Da die Phenolaldehyde mit intensiv gelber Farbe und grünlicher Fluoreszenz in wässeriger Natronlauge löslich sind, ist ihre Anwesenheit leicht erkenntlich.

In einem aliquoten Teil wurde der Formaldehyd jodometrisch bestimmt. Durch besondere Versuche stellten wir fest, daß hiebei auch die Phenolaldehyde II und III zum Teil mittitriert werden (von II 82,5%, von III 62%).

Die Phenolaldehyde wurden in einem zweiten aliquoten Teil der Lösung in 1%iger wässeriger Natronlauge kolorimetrisch im *Lange*schen lichtelektrischen Kolorimeter mit Hilfe einer Eichkurve als Phenoldialdehyd erfaßt. Da neben dem Dialdehyd II auch der Monoaldehyd III vorhanden sein kann, prüften wir durch besondere Versuche, inwieweit in Gemischen (1:1) von II und III die Anwesenheit des Monoaldehyds die Absorptionskurve des Dialdehyds beeinflußt. Es zeigte sich, daß nur eine geringe Verschiebung eintritt, die bei der Bestimmung vernachlässigt werden kann. Die so gefundenen Dialdehydmengen wurden bei den Formaldehydwerten berücksichtigt.

Zur Ermittlung des im Harz verbleibenden Teiles der gebildeten Phenolaldehyde wurde dieses fein gepulvert mit 2%iger wässeriger Natriumkarbonatlösung behandelt. In dem erhaltenen gelben Auszug wurde die Menge der gelösten Phenolaldehyde kolorimetrisch als Dialdehyd II bestimmt. Wässerige Natronlauge kann zum Herauslösen der Phenolaldehyde aus den Harzen nicht verwendet werden, da sie auch andere Bestandteile mit brauner Farbe löst.

Die Resultate unserer Versuche ergeben nebenstehendes Bild (S. 321).

Bei der Härtung des p-tert.-Butylphenol-dialkohols (I) findet bei Temperaturen bis 155° fast ausschließlich Ätherbildung statt. Dafür sprechen nicht nur die Bromwerte, sondern auch die Tatsache, daß der Gewichtsverlust nur durch das abgespaltene Wasser bedingt ist, denn die Formaldehydbestimmung fiel negativ aus, Phenolaldehyde sind nur in Spuren vorhanden. So gering die Mengen letzterer auch sind, ist die Tatsache ihrer Bildung bei diesen tiefen Temperaturen doch von Interesse, denn sie zeigt, daß ihre Entstehung nicht, wie *Hultzsch*[6] annimmt, über Chinonmethide erfolgt. Diese sind in den Harzen bis 155° sicherlich noch nicht vorhanden.

[6] *K. Hultzsch* und *G. Schiemann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 363 (1942).

Temp.	Gew. Verl. a) in % b) in g	Formaldehyd a) in g b) in Mol	Phenolaldehyd im a) Destill. b) im Harz	Mole Phenolaldehyd, berechnet aus der Summe	Wasser a) in g b) in Mol	% Brom der HBr-Verseifungsprodukte	Molekulargewicht Mittelwert
125°	4,84 0,2180	– –	– –		0,2180 0,565	45,62	
140°	6,89 0,3100	– –	– –		0,3100 0,804	45,28	
155°	7,78 0,3495	0,0197 0,031	0,001 Spuren		0,3288 0,851	43,19	1423,0
170°	9,95 0,4476	0,0390 0,061	0,002 Spuren		0,4066 1,053	34,11	
185°	12,85 0,5782	0,0615 0,096	0,010 0,046	0,0135	0,5067 1,314	18,85	838,5
200°	14,71 0,6618	0,0603 0,094	0,010 0,090	0,0241	0,5915 1,534	6,91	
215°	16,57 0,7491	0,1117 0,174	0,016 0,017	0,0080	0,6214 1,611	2,54	1164,0
230°	17,38 0,7822	0,1275 0,198	0,020 0,019	0,0094	0,6347 1,646	3,07	

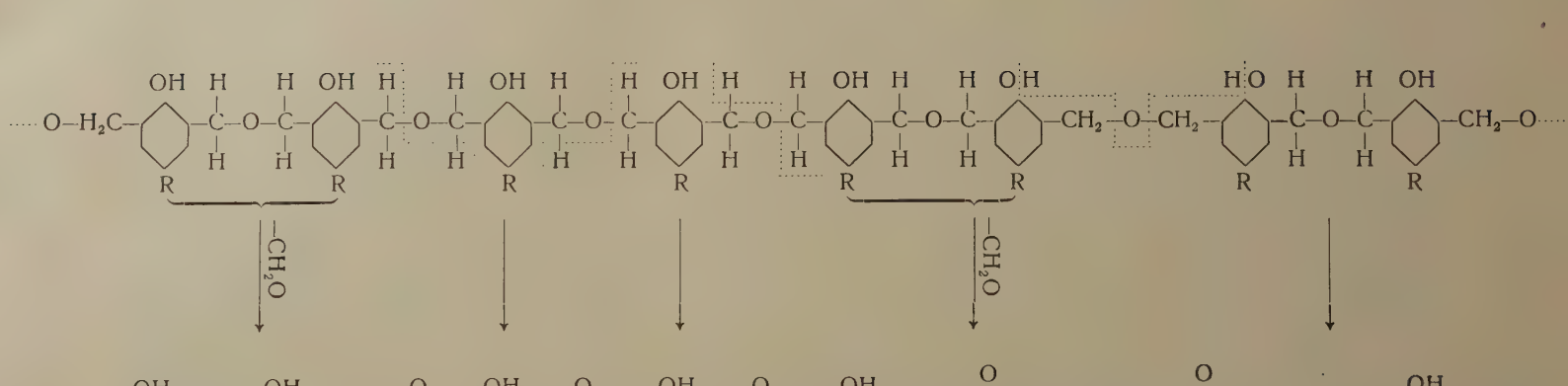
Die Molekulargewichtsbestimmungen des Harzes von 155° ergaben den Durchschnittswert 1423, der auf das Vorhandensein von Ätherketten, aufgebaut aus durchschnittlich sieben bis acht Grundbausteinen, schließen läßt (IV).

Mit dieser Aussage stimmt sowohl der Bromwert überein wie auch die Menge des abgespaltenen Wassers, die 0,851 Mol beträgt. Für die Bildung einer 7-Kernverbindung berechnen sich 0,857, für eine 8-Kernverbindung 0,875 Mol Wasser. Demnach besteht das Harz von 155° durchschnittlich aus Molekülen, die aus 7 bis 8 ätherartig verknüpften Phenolkomplexen aufgebaut sind.

Aus den gefundenen Mengen des abgespaltenen Wassers ergibt sich, daß das Harz von 140° aus durchschnittlich 4-Kernmolekülen (Gef. 0,804 Mol, Ber. 0,80 Mol H_2O), das von 125° aus durchschnittlich 2 bis 3-Kernmolekülen (Gef. 0,565, Ber. 0,500 bzw. 0,75 Mol H_2O) bestehen dürfte.

Bei Härtungstemperaturen über 155° bis 185° nimmt, wie aus den Bromwerten ersichtlich, die Anzahl der Ätherbrücken ab. Auch aus der Wasserwertkurve ist zu entnehmen, daß über 155° eine neue Härtungsreaktion einsetzt.

Härtungsschema.



Schema möglicher Härtungsreaktionen (nicht vollständig).

Die Menge des abgespaltenen Wassers beträgt bei 170° rund 1 Mol. Dies würde darauf hindeuten, daß sich nun sehr lange Ätherketten ausgebildet haben. Dem widerspricht aber das Ergebnis der Untersuchung des Harzes von 170° mit der HBr-Methode. Der tiefere Bromwert zeigt eine beginnende Veränderung der primär gebildeten Äther an. Damit stimmt auch die Tatsache überein, daß das Molekulargewicht des Harzes von 185° wesentlich tiefer ist als das des Härtungsproduktes von 155°, offenbar tritt ein Zerfall der primär gebildeten Ätherketten ein, weshalb auch die Menge der abgespaltenen Phenolaldehyde etwas zunimmt.

Die schon auftretenden geringen Mengen Formaldehyd (0,061 Mol bei 170°, 0,096 Mol bei 185°) weisen darauf hin, daß auch die Umwandlung der Ätherbrücken in Methylenbrücken bei diesen Temperaturen einsetzt. Ein größeres Ausmaß kann aber in diesem Bereich dieser Prozeß nicht haben, da sonst wesentlich mehr Formaldehyd auftreten müßte.

Eine tiefgreifende Veränderung des Aufbauprinzips muß bei der Härtung bei Temperaturen über 185° erfolgen, denn die Bromwerte zeigen ein fast gänzliches Verschwinden der Ätherbrücken an, der Wasserwert steigt auf rund 1,6 Mol und bleibt dann konstant. Die Formaldehydmengen erreichen den Wert von 0,2 Mol, die Menge der abgespaltenen Phenolaldehyde ist gering (0,02 Mol).

Die hohen Wasserwerte sind jedenfalls durch einen bei diesen Temperaturen ablaufenden besonderen Prozeß bedingt. Die geringen Bromwerte können nicht ausschließlich durch eine weiter fortschreitende Umwandlung der Ätherbrücken in Methylengruppen verursacht sein, denn die Abspaltung von Formaldehyd, die mit diesem Prozeß verknüpft ist, nimmt mengenmäßig nicht wesentlich zu. Den Höchstwert für Formaldehyd fanden wir mit rund 0,2 Mol. Nimmt man an, daß die Umwandlung in Methylenbrücken an einem Ätherkettenmolekül aus 8 Phenolbausteinen erfolgt, das ungefähr dem gefundenen höchsten Molekulargewicht des Harzes von 155° entspricht, so dürfte etwa jede 4. Ätherbrücke in eine Methylengruppe verwandelt werden. Das Aufbauprinzip der ausgehärteten Harze wird demnach nur zu einem verhältnismäßig geringen Teil durch Methylenbrücken bedingt sein.

Auch die Phenolaldehydmengen bleiben bei den höheren Temperaturen auffallend gering, sie sind sogar kleiner als die bei tieferen Temperaturen auftretenden. Wesentlich für die Erkenntnis der Vorgänge ist wohl die starke Erhöhung des Wertes für das abgespaltene Wasser. Da für eine neuerliche Kondensation des abgespaltenen Formaldehyds mit den gebildeten Harzmolekülen, die sowohl die kleinen Formaldehydwerte, wie den erhöhten Wasserwert erklären würden, keine experimentellen Grundlagen vorliegen, bleibt als Ursache des Auftretens der hohen Wassermengen (1,6 Mol) nur die Chinonmethidbildung übrig. Für sie sprechen vor allem die Ergebnisse der Modellversuche mit Monomethylolphenolen *H. v. Euler*s[7] und von *K. Hultzsch*[7].

Diese Forscher erblicken in der Chinonmethidbildung mit ihren Folgereaktionen (Oxydo-Reduktionsvorgänge, Polymerisation) die Ursache

[7] Literaturzusammenstellung unter [1].

für die Ausbildung größerer Moleküle. Man könnte erwarten, daß, bei Zutreffen dieser Annahme, mit dem Ablaufen der Chinonmethidreaktionen das durchschnittliche Molekulargewicht der Harze wesentlich ansteigt. Dies trifft aber nicht zu. Für das Harz von 215° ermittelten wir das Molekulargewicht mit 1160. Es ist demnach wohl ein Anstieg gegenüber dem Harz von 185° zu verzeichnen, doch ist das Molekulargewicht kleiner als das des Harzes von 155°. *K. Hultzsch*[8] fand für ein aus dem p-tert.-Butylphenoldialkohol (I) bei 230° gewonnenes Harz das Molekulargewicht 1800. Berücksichtigt man diesen Wert, so ergibt sich, daß durch die Chinonmethidbildung ungefähr eine Verdopplung des durchschnittlichen Molekulargewichtes des Harzes von 185° eintritt.

Die Chinonmethidbildung muß aber, was der hohe Wasserwert anzeigt, einen erheblichen Teil der Härtungsvorgänge ausmachen. Sie dürfte jedoch an durch Spaltung verkleinerten Harzmolekülen erfolgen, weshalb die Folgereaktionen keine erhebliche Vergrößerung dieser mit sich bringen.

Mit den von *H. v. Euler* und von *K. Hultzsch* gewonnenen Ergebnissen der Modellversuche mit Monomethylolverbindungen stehen unsere Schlußfolgerungen nicht im Widerspruch.

Die erhaltenen Resultate ergeben für den Ablauf der Härtungsreaktionen und den Aufbau der Harze folgendes Bild:

Bis zu einer Härtungstemperatur von 155° erfolgt offenbar fast ausschließlich Ausbildung von Ätherketten. Da schon Spuren von Phenolaldehyden auftreten, dürfte in sehr geringem Ausmaß auch Krackung der gebildeten Polyäther statthaben.

Mit Steigerung der Temperatur beginnen nun die sekundären Härtungsreaktionen, was auch in der Wasserwertkurve zum Ausdruck kommt. Die Phenolaldehydbildung zeigt, daß die Spaltung der Ätherketten weiterschreitet. Dieser Vorgang kann aber nur ein geringes Ausmaß besitzen, denn die auftretenden Phenolaldehydmengen erhöhen sich unerheblich. Etwa der 4. Teil der Ätherbrücken wird in Methylenbrücken verwandelt. Ein erheblicher Umfang muß der Chinonmethidbildung zukommen, die ja auch eine Spaltung der Ätherketten zur Folge haben kann. Schließlich kommt es zu Oxydo-Reduktionsvorgängen und Polymerisationen, die wieder zu einer wahrscheinlich nicht sehr erheblichen Molekülvergrößerung führen.

Durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit konnten wir einen Aufschluß über den Anteil der einzelnen Vorgänge beim Ablauf der thermischen Resolhärtung erreichen. Vor allem zeigt sich, daß den Methylenbrücken nicht jene hervorragende Rolle am Aufbau der ausgehärteten Harze zukommt, die ihnen bisher zugeschrieben wurde. Man kann auch vermuten, daß die verschiedenen im Laufe der Härtung sich abspielenden Reaktionen zu einem Gemisch ungleichartig aufgebauter Stoffe führen, die ausgehärteten Harze demnach nicht aus polymolekularen Verbindungen gleicher Bauart bestehen.

---

[8] Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 363 (1942).

Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen.

XIV. Mitteilung: Molekulargewichtsbestimmungen.

Von **E. Ziegler** und **I. Hontschik.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 23. Nov. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 5. Dez. 1946.)

In einer Reihe von Mitteilungen haben *A. Zinke* und Mitarbeiter[1] gezeigt, daß beim thermischen Härtungsprozeß von Phenolalkoholen zunächst Polyäther entstehen, die mit fortschreitender Härtung Veränderungen erleiden. Die Bildung solcher Polyäther und deren bei höheren Temperaturen stattfindender Zerfall wurde durch Bromwasserstoffverseifung der jeweiligen Harze und Bestimmung des Bromgehaltes der Spaltprodukte verfolgt.

Besonders eingehend wurde von *A. Zinke* und *E. Ziegler*[2] das Verhalten des p-tert.-Butylphenol-dialkohols bei verschiedenen Härtungstemperaturen studiert. Neben den Bromwerten der Bromwasserstoff-Verseifungsprodukte und dem Gewichtsverlust wurden auch die Mengen der bei der thermischen Härtung auftretenden flüchtigen Bestandteile, wie Wasser, Formaldehyd und Phenolaldehyde, bestimmt. Durch Vergleich und Gegenüberstellung der einzelnen Resultate konnte ein zufriedenstellendes Bild vom Bau solcher Produkte gegeben werden. Von drei Harzproben wurde auch das durchschnittliche Molekulargewicht ermittelt.

Vorliegende Arbeit soll die an dieser Modellverbindung gewonnenen Erkenntnisse durch weitere Molekulargewichtsbestimmungen und viskosimetrische Messungen bestätigen, bzw. erweitern. Für diese Versuche wurden die in der XIII. Mitteilung[2] dieser Reihe beschriebenen Harzprodukte herangezogen.

Die Molekulargewichte der verschiedenen Härtungsprodukte wurden in Benzol nach der kryoskopischen Methode bestimmt. Für die Harze, die bei tieferen Temperaturen, also bei $125-155^0$, gewonnen wurden,

[1] *A. Zinke, M. Tomio* und *K. Lercher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 151 (1942); *A. Zinke* und *E. Ziegler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 264 (1944); *A. Zinke* und *E. Ziegler*, Wiener Chem. Ztg. **47**, 151 (1944).

[2] Mh. Chem. **78**, 317 (1948).

ließen sich die Molekulargewichte auch auf chemischem Wege ermitteln. Die Werte konnten aus den Gewichtsverlusten[2] errechnet werden. Dies ist ohne weiteres zulässig, da bei diesen tiefen Temperaturen außer Wasser keine Spaltprodukte auftreten und somit der gesamte Gewichtsverlust dem bei der Primärreaktion (Ätherkettenbildung) entstandenen Wasser entspricht. Für Härtungsprodukte, die bei Temperaturen über 155° gewonnen werden, gilt diese Vorraussetzung nicht, da hier neben der Bildung von Formaldehyd und der Phenolaldehyde infolge von Sekundärprozessen eine zusätzliche Wasserabspaltung einsetzt. Zur Vervollständigung sind in Tabelle 1 neben den ermittelten Molekulargewichten die schon in der XIII. Mitteilung veröffentlichten Werte für das abgespaltene Wasser und die Bromwerte der HBr-Verseifungsprodukte angeführt.

Tabelle 1.

Härtetemperatur	g	Δt	Mittelwert Molekulargewicht	abgespalt. H_2O in Mol[2]	% Brom der HBr-Verseifungsprodukte[2]
125°	0,1620	0,125	433,6 (Dioxan)		
	0,1542	0,049	733,6 (Benzol)	0,565	45,62
	0,3014	0,095	460,6 (ber. aus H_2O-Wert)		
140°	0,2116	0,052	927,6 (Dioxan)		
	0,3014	0,073	958,6 (Benzol)	0,804	45,28
			978,3 (ber. aus H_2O-Wert)		
155°	0,2150	0,034	1423 (Benzol)	0,851	43,19
	0,2160	0,035	1315 (ber. aus H_2O-Wert)		
170°	0,1608	0,030	1235 (Dioxan)	1,053	34,11
	0,3171	0,060			
	0,2618	0,050	1166,4 (Benzol)		
185°	0,2148	0,060	838,5 (Benzol)	1,314	18,85
	0,4271	0,120			
200°	0,1544	0,047	765 (Benzol)	1,543	6,91
	0,1587	0,048			
215°	0,2199	0,043	1165 (Benzol)	1,611	2,54
	0,4336	0,088			
230°	0,2148	0,045	1064 (Benzol)	1,646	3,07
	0,4316	0,100			

Für die bei 140° und 155° gehärteten Harze stimmen die voneinander unabhängig bestimmten Werte der Molekulargewichte recht gut überein. Eine auffallende Unstimmigkeit zeigt jedoch in dieser Hinsicht das bei 125° gehärtete Produkt. Das nach der kryoskopischen Methode ermittelte Molekulargewicht in Benzol gab einen Durchschnittswert von 733,6,

während der aus dem Wasserwert errechnete einem Molekulargewicht von 460,6 entsprechen würde. Das ohne Zweifel zu hoch gefundene Molekulargewicht von 733,6 in Benzol dürfte auf noch im Harz unverändert vorhandenen p-tert.-Butylphenoldialkohol (I) zurückzuführen sein. Dafür spricht, daß bei der Molekulargewichtsbestimmung dieses Dialkohols in Benzol immer zu hohe Werte gefunden werden (ca. 300 statt 210). Da p-tert.-Butylphenol-dialkohol aus Benzol mit einem Molekül Lösungsmittel kristallisiert, ist auch aus diesem Grunde ein anormales Verhalten zu erwarten. Ferner ist bekannt, daß Assoziation von Alkoholen in diesem Lösungsmittel[3] auftreten kann. Es wäre denkbar, daß niedrigmolekulare, ätherartig verknüpfte Methylolverbindungen (Zwei- und Dreikernverbindungen), aus welchen vorwiegend das bei 125° gehärtete Produkt aufgebaut sein wird, die gleichen Eigenschaften besitzen. In Dioxan[4] dagegen sind Alkohole praktisch monomolekular gelöst. Kryoskopische Bestimmungen in Dioxan ergaben für p-tert.-Butylphenol-dialkohol (I) den richtigen Wert von 202,8 und für das bei 125° gehärtete Produkt in guter Übereinstimmung mit dem nach der chemischen Methode ermittelten den Wert von 433,6.

Aus den in der Tabelle 1 zusammengestellten Zahlen geht in Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen [1,2] hervor, daß die thermische Härtung in drei Perioden abläuft. Die 1. Periode von 125 – 155° ist gekennzeichnet durch einen regelmäßigen Anstieg des Molekulargewichtes. Die Bromwerte der HBr-Verseifungsprodukte bleiben in diesen Intervallen praktisch konstant, d. h., daß trotz Zunahme des Molekulargewichtes die Anzahl der Methylolgruppen bzw. der Ätherbrücken die gleiche bleibt. Es müssen daher in diesen Produkten gleichartig gebaute Verbindungen vorliegen, die sich nur durch ihren Polykondensationsgrad unterscheiden. Diese Ansicht konnte anschließend durch die Bestimmung der *Staudinger*schen Km-Konstante bewiesen werden. In der 2. Periode von 170 – 200° sinkt das durchschnittliche Molekulargewicht wieder rasch ab, in diesem Bereich muß eine grundlegende Änderung des Bauprinzips stattgefunden haben. Auch die rasche Abnahme der Bromwerte der HBr-Verseifungsprodukte, die Bildung von mehr als 1 Mol Wasser, die nur durch den Ablauf einer Sekundärreaktion erklärt werden kann, und die Entstehung von geringen Mengen Formaldehyd und Phenolaldehyd sprechen dafür. Die Bildung letzterer muß zwangläufig mit einem Kettenbruch parallel gehen und damit zu einer Verkleinerung des durchschnittlichen Molekulargewichtes führen. In der 3. Periode, von 215 – 230°, ist wieder ein merklicher Anstieg des Molekulargewichtes zu beobachten. Es fehlen bis jetzt noch die experimentellen Unterlagen, um über die Ursache dieser Erscheinungen definitive Aussagen machen zu können.

Bis jetzt liegt eine Arbeit von *E. Schauenstein* und *S. Bontempo*[5] vor, die sich gleichfalls das Ziel gesetzt haben, die thermische Härtung von

[3] *H. Staudinger*, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Verlag Springer, Berlin 1932, S. 297.
[4] *Meisenheimer*, Liebigs Ann. Chem. **282**, 152 (1930).
[5] Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 75 (1943).

Phenolalkoholen durch Bestimmung des Molekulargewichtes und durch Viskositätsmessungen zu verfolgen. Untersucht wurde von diesen Autoren der p-Cyclohexylphenol-dialkohol, der hiefür besonders geeignet scheint, da bei dieser Substanz die Primärreaktion, also die unter Wasserabspaltung stattfindende Ätherbildung glatt und ohne Nebenreaktion verläuft. Auch an diesem Beispiel konnte der stufenweise Ablauf der thermischen Härtung beobachtet werden. Das höchste Molekulargewicht besitzen die bei 150–160° gehärteten Produkte. Dieses sinkt dann stark ab (190°) und steigt bei Temperaturen über 200° wieder etwas an. Der Polykondensationsgrad ist ungefähr von derselben Größenordnung wie der von uns aus p-tert.-Butylphenol-dialkohol erhaltenen Produkte.

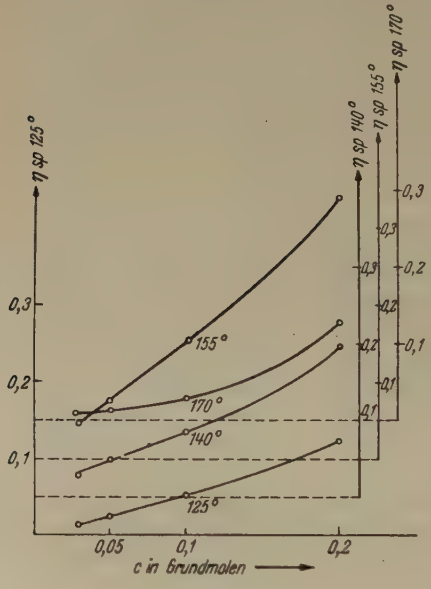


Abb. 1.

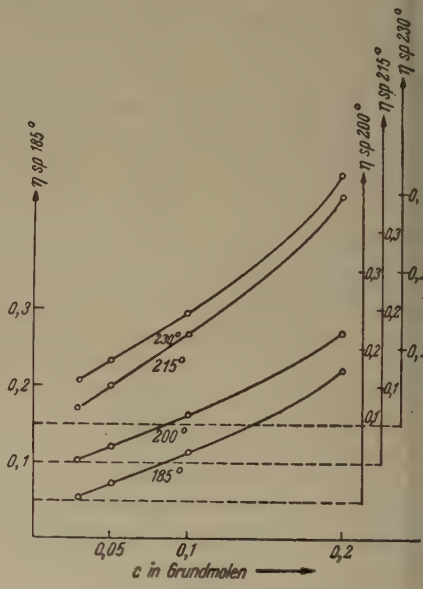


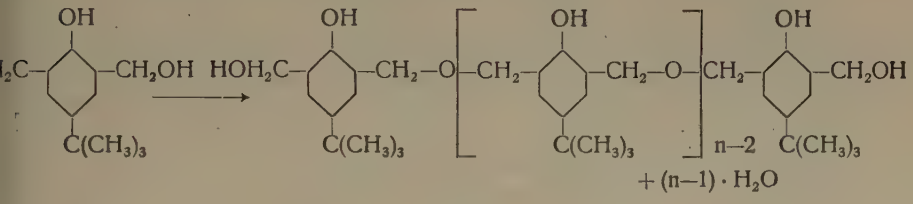
Abb. 2.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, mit Hilfe von viskosimetrischen Messungen die von uns über den Verlauf der Härtung gemachten Aussagen zu ergänzen. Die Messungen wurden mit einem *Ostwald*schen Viskosimeter, dessen Dimensionen nach den Angaben von *G. V. Schulz*[6] gewählt worden waren, bei 20° in Benzol im *Höpplers*chen Ultrathermostaten durchgeführt.

Als Voraussetzung für die Gültigkeit des *Staudinger*schen[7] Viskositätsgesetzes $\frac{\eta\,sp}{c} = Km \cdot M$ gilt, daß im Gebiet der „Sol-Lösung" gearbeitet wird. Es müssen

[6] Z. Elektrochemie **43**, 479 (1937).
[7] Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Verlag Springer, Berlin 1932, S. 56.

daher zur Bestimmung der spezifischen Viskosität $\eta sp = \eta r - 1$ entsprechend verdünnte Lösungen herangezogen werden. Da jedoch der Übergang vom Sol- zum Gel-Gebiet kein scharfer ist, muß der für jedes Glied einer polymerhomologen Reihe charakteristische Wert experimentell ermittelt werden. Deshalb wurden von jedem Härtungsprodukt eine Reihe verschieden konzentrierter Lösungen hergestellt und die spezifischen Viskositäten bestimmt (Abb. 1 und 2). Die Konzentration c wird in Grundmolaritäten (Gdm) angegeben. Für unser Beispiel ergibt sich als Grundmol aus der Formelgleichung 1 der Wert von 192,25 g.



I II

Die Viskositätskurven verlaufen bis zu einem Wert von $c = 0{,}15$ Gdm/1 linear Die ηsp-Werte für jedes Härtungsprodukt wurden bei einer Konzentration $c = 0{,}05$ Gdm/1 entnommen.

Aus der Beziehung $\frac{\eta sp}{c} = Km \cdot M$ läßt sich, da ηsp, c und M bekannt sind, die für jede polymerhomologe Reihe charakteristische Konstante Km berechnen. Es liegt nur dann eine polymerhomologe Reihe von Kettenstruktur vor, wenn Km für die verschiedenen Glieder der Reihe konstant bleibt und sich der Quotient $\eta sp/c$ mit dem Molekulargewicht proportional ändert.

Die in der Tabelle 2 angeführten Zahlen zeigen, daß diese Voraussetzungen bei 125^0, 140^0 und 155^0 gehärteten Produkten zutreffen. Für diese Harze kommt der Größe Km der Wert von rund $10{,}4 \times 10^{-4}$ zu.

Eine annähernd gleiche Konstante[8] (11×10^{-4}) wurde auch für Lösungen von Celluloseacetaten in m-Kresol bzw. Cellulose in *Schweizers* Reagens (10×10^{-4}) gefunden. Nach *H. Staudinger*[8] kann man die Km Konstante auch rechnerisch aus den Kettenatomen des Grundmoleküls, die für die Länge der Kette bestimmend sind, ermitteln. Ein Grundmolekül der Cellulose enthält 5 Kettenatome und einen gesättigten Ring. Als ηsp-Wert für ein Kettenglied in 1,4%iger Lösung wurde wie bei Paraffin in Benzol, $1{,}2 \times 10^{-3}$ angenommen. Für den gesättigten Ring wurde als Inkrement in einer 1,4%igen Lösung der Wert[9] von $9 \cdot 10^{-3}$ (Inkrement des Cyclohexylesters) in Rechnung gesetzt. Aus diesen Daten berechnet sich in guter Übereinstimmung für die Triacetylcellulose der Wert von $Km = 10{,}7 \times 10^{-4}$.

Analog ließ sich die Km-Konstante von Polyoxy-benzylätherketten (II) ermitteln. Das entsprechende Grundmolekül enthält 6 Kettenatome und einen aromatischen Ring. Setzt man für den Benzolring als Inkrement den Wert von $7 \cdot 10^{-3}$ ein[9], so ist die spez. Viskosität für ein Grundmolekül in 1,4%iger Lösung demnach:

$$\eta sp\ (1{,}4\%) = 6 \cdot 1{,}2 \times 10^{-3} + 7 \cdot 10^{-3} = 1{,}42 \times 10^{-2}$$

---

[8] Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Verlag Springer, Berlin 1932, S. 73 – 74.

[9] *H. Staudinger*, ebenda, S. 63.

Eine grundmolare Lösung (19,2%) hat daher folgende spez. Viskosität für ein Grundmolekül:

$$\eta \text{ sp } (19{,}2\%) = 1{,}42 \times 10^{-2} \cdot \frac{19{,}2}{1{,}4} = 0{,}195$$

$$\text{Km} = \frac{0{,}195}{192} = 10{,}15 \times 10^{-4}$$

Gefunden wurde in guter Übereinstimmung $\text{Km} = 10{,}4 \times 10^{-4}$.

Wie oben erwähnt, kann schon auf Grund des regelmäßigen Anstieges des Molekulargewichtes bei gleichzeitiger Konstanz der Bromwerte der HBr-Verseifungsprodukte auf das Vorliegen von polymerhomologen Reihen geschlossen werden. Bei den bei Temperaturen über 155° gehärteten Harzen waren keine Gesetzmäßigkeiten zu erwarten, da so grundlegende chemische Veränderungen, wie das Auftreten neuer Spaltprodukte und die damit verbundene Krackung von Ketten oder das rasche Verschwinden von Ätherbrücken, einen einheitlichen Aufbau nicht mehr voraussehen lassen. Die Km-Werte dieser Produkte weichen auch von dem für die bei niedrigeren Temperaturen gehärteten Harze gefundenen Wert für $\text{Km} = 10{,}4 \times 10^{-4}$ stark ab. In Abb. 3 kommt das deutlich zum Ausdruck.

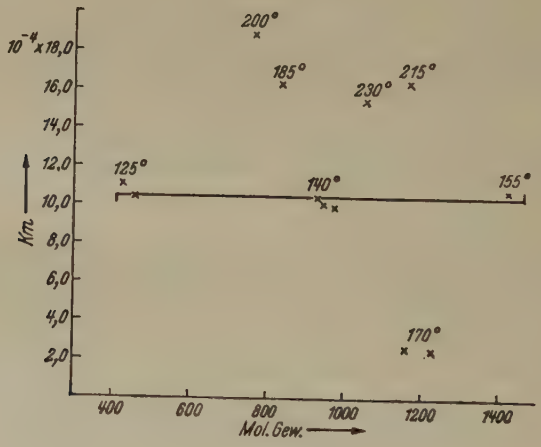


Abb. 3.

Die Ergebnisse unserer Versuche über den Bau der aus p-tert.-Butylphenol-dialkohol dargestellten Härtungsprodukte stehen mit den Beobachtungen von *E. Schauenstein* und *S. Bontempo*[5] an den aus p-Cyclohexylphenol-dialkohol gewonnenen Harzproben in guter Übereinstimmung. Der von *A. Zinke* und Mitarbeiter[1] mit Hilfe organisch-chemischer Methoden geführte Beweis, daß bei der thermischen Härtung primär Ätherketten gebildet werden, findet in diesen Arbeiten eine weitere Stütze.

Tabelle 2.

Härtetemperatur	η sp (c = 0,05)	η sp/c	Molekulargewicht	Km
125°	0,024	0,48	433,6 (Dioxan) 460,6 (aus H_2O-Wert)	$11{,}07\times10^{-4}$ $10{,}43\times10^{-4}$
140°	0,048	0,96	927,6 (Dioxan) 958,6 (Benzol) 978,3 (aus H_2O-Wert)	$10{,}35\times10^{-4}$ $10{,}02\times10^{-4}$ $9{,}82\times10^{-4}$
155°	0,076	0,152	1423 (Benzol) 1315 (aus H_2O-Wert)	$10{,}68\times10^{-4}$ $11{,}55\times10^{-4}$
170°	0,015	0,30	1164 (Dioxan) 1235 (Benzol)	$2{,}58\times10^{-4}$ $2{,}43\times10^{-4}$
185°	0,068	1,36	838,5 (Benzol)	$16{,}22\times10^{-4}$
200°	0,072	1,44	765,0 (Benzol)	$18{,}82\times10^{-4}$
215°	0,095	1,90	1165,0 (Benzol)	$16{,}32\times10^{-4}$
230°	0,082	1,64	1064,0 (Benzol)	$15{,}41\times10^{-4}$

Bezüglich des Temperaturbereiches, in dem solche Poly(-oxybenzyl)-ätherketten beständig sind, bestehen gewisse Unterschiede, die durch die Kernsubstituenten in den Ausgangsalkoholen bedingt sein werden. In einem Punkt unterscheiden sich allerdings die Versuchsergebnisse von *E. Schauenstein* und *S. Bontempo*[5] von den von uns gewonnenen Resultaten.

Wir erkannten die bei niedrigen Temperaturen (125, 140 und 155°) gehärteten Produkte als ein Gemisch chemisch einheitlich aufgebauter Verbindungen (Poly[oxybenzyl-]äther), die sich nur durch die Zahl der Kettengrundbausteine unterscheiden. Das durchschnittliche Molekulargewicht steigt von Temperatur zu Temperatur stark an (434, 959, 1423). Über 155° sinkt es wieder ab, es zeigen sich keine Gesetzmäßigkeiten mehr.

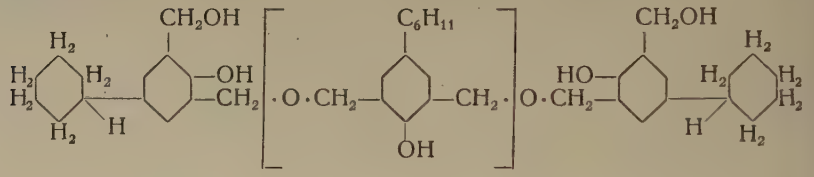
Im Gegensatz hiezu finden *E. Schauenstein* und *S. Bontempo* bei den analogen Versuchen mit den Härtungsprodukten des p-Cyclohexylphenol-dialkohols:

1. Die bei Temperaturen von 130 und 140° gehärteten Produkte zeigen wohl ein Ansteigen des durchschnittlichen Molekulargewichtes (844, 1060), aber nicht den für die Konstante Km zu erwartenden Wert von rund $10{,}0\times10^{-4}$ (gef. 17,1 bzw. $15{,}3\times10^{-4}$).

Die Unstimmigkeiten, die sich beim Vergleich mit unseren Resultaten zeigen, können durch zwei voneinander unabhängige Erscheinungen verursacht sein.

a) Diese von *E. Schauenstein* und *S. Bontempo*[5] verwendeten Harzproben bestehen zwar vorwiegend aus niedrigmolekularen, ätherartig verknüpften Methylolverbindungen, enthalten aber noch unveränderten p-Cyclohexylphenol-dialkohol*. Solche Produkte neigen, wie wir schon eingangs gezeigt haben, in benzolischer Lösung zu Assoziation und können dadurch den Wert der Molekulargewichtsbestimmung verfälschen.

b) Der Grund der Widersprüche kann aber auch in der Natur des Kern-Substituenten zu suchen sein. Bekanntlich steigt die Viskosität von Kettenmolekülen proportional mit der Zahl der Grundbausteine, Seitenketten üben auf den Wert im allgemeinen keinen Einfluß aus. Liegen jedoch niedrigmolekulare Kettenmoleküle vor, so rufen größere Seitenketten, da sie kettenverlängernd wirken, eine Viskositätserhöhung hervor. Diese Erscheinung wurde z. B. an niedrigmolekularen Polystyrolen[10] beobachtet. Es ist anzunehmen, daß dieser Effekt bei den von *E. Schauenstein* und *S. Bontempo*[5] untersuchten niedrigmolekularen Harzproben, die den verhältnismäßig großen Cyclohexylrest (Formel III) als Seitenkette haben, auch auftritt. Je länger die Ketten werden, um so geringer wird dann dieser Einfluß sein.



III

2. Die bei höheren Temperaturen (150, 160, 170 und 180°) gehärteten Produkte zeigen nach den oben genannten Autoren den konstanten Wert für $Km = 10{,}0 \times 10^{-4}$, das durchschnittliche Molekulargewicht fällt jedoch in diesem Temperaturintervall um 570 Einheiten ab (1880, 1740, 1500, 1310). Der Befund, daß trotz absinkenden Molekulargewichtes mit steigender Härtungstemperatur Polymerhomologe vorliegen, widerspricht den Erwartungen. Diese auffallende Erscheinung zwingt zur Annahme, daß trotz des verminderten Molekulargewichtes das Bauprinzip erhalten geblieben ist. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung stehen die Ergebnisse der Untersuchung von *A. Zinke* und Mitarbeiter[11], die zeigten, daß bei Temperaturen bis 180° aus p-Cyclohexylphenol-dialkohol gewonnene Harze mit Bromwasserstoff Verseifungsprodukte mit praktisch gleichem Bromgehalt liefern.

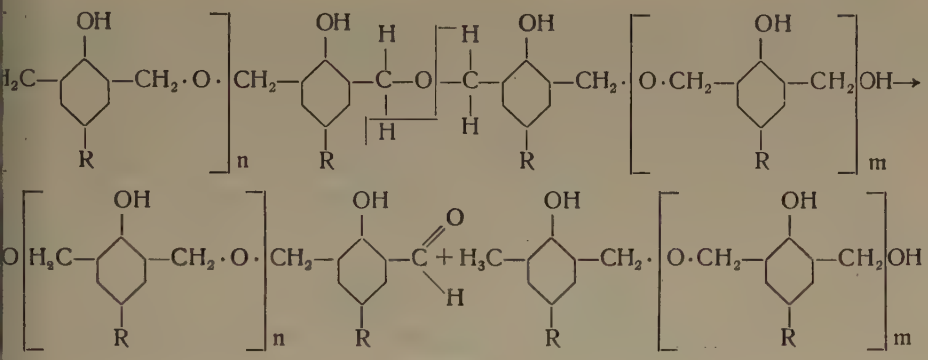
Die Abnahme des Molekulargewichtes kann daher nur *durch eine Sprengung* der Ätherketten erfolgt sein, die ohne Änderung des Bauprinzipes vor sich geht. Ein einfaches Schema einer solchen Reaktion geben die nachstehenden Formeln wieder.

---

* Nach unveröffentlichten Versuchen von *A. Zinke* (Privatmitteilung).

[10] *H. Staudinger*, ebenda, S. 179.

[11] *A. Zinke, M. Tomio* und *K. Lercher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 151 (1942).



IV $R = C_6H_{11}$

Nach diesem Formelbild IV kommt man zu Produkten, die ein kleineres durchschnittliches Molekulargewicht, aber noch die Ätherkettenstruktur aufweisen müssen. Die Polymerhomologen unterscheiden sich lediglich durch ihre verschiedenen Endgruppen (Methylol-, Methyl- und Aldehydgruppen), die auf die Viskosität keinen Einfluß ausüben. Zwangsläufig führt dieser Krackungsprozeß nur zu einer geringen Verminderung der Zahl der Methylolgruppen bzw. Ätherbrücken, die durch Verseifung der Harze mit Bromwasserstoff und Bestimmung des Bromwertes in den Verseifungsprodukten ermittelt werden kann. Nach *A. Zinke* und Mitarbeiter[11] sinkt diese Zahl bei p-Cyclohexylphenol-dialkohol tatsächlich erst bei einer Härtungstemperatur über 180° rasch ab.

Die Sekundärprozesse der Resolhärtung, die mit einer Änderung des Bauprinzipes verbunden sind, erfolgen vermutlich unter Formaldehyd- und vermehrter Wasserabspaltung. Auch ist die Bildung von Chinonmethiden[12] und deren Umwandlungsprodukten möglich.

Um dem Verhalten der von *E. Schauenstein* und *S. Bontempo* untersuchten Harze gerecht zu werden, muß angenommen werden, daß hier derartige Sekundärprozesse auszuschließen sind und die Verminderung des Molekulargewichts lediglich unter Krackung der Ätherketten und Ausschaltung aller übrigen Reaktionsmöglichkeiten, etwa nach Schema IV erfolgt.

---

[12] *H. v. Euler,* Z. angew. Chem. **54**, 458 (1911); *K. Hultzsch,* Kunststoffe **32**, 69 (1942).

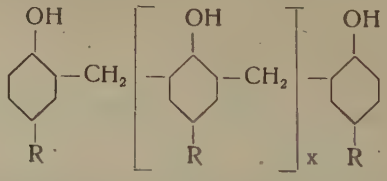
Über die Kondensation von Phenolpseudohalogeniden mit Phenolen.

Von **E. Ziegler**.
Bearbeitet mit **I. Hontschik** und **L. Milowiz**.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

*(Eingelangt am 23. Nov. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 5. Dez. 1946.)**

Nach den Untersuchungen *M. Koebners*[1] sind die auf dem Wege der sauren Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd darstellbaren „Novolake" Gemische von Mehrkernverbindungen, die dem Typus a entsprechen.



a

Bei ihrer Bildung spielen, den bisherigen Anschauungen gemäß, als Zwischenprodukte Phenolalkohole[2,3] eine Rolle. Für diese Auffassung spricht die Tatsache, daß sie unter dem Einfluß von Säuren verharzen, bzw. in Gegenwart von Säuren und Phenolen zu Verbindungen der allgemeinen Formel a kondensierbar sind. Auf die letztgenannte Art baute *Koebner*, vom p-Kresol ausgehend, einige Mehrkernverbindungen (a, $x = 0 - 5$, $R = CH_3$) auf. Dieser von *Koebner* eingeschlagene Weg ist zwar zur Synthese von Zwei- und Dreikernverbindungen gut brauchbar, bereitet aber bei der Darstellung höherkerniger Verbindungen Schwierigkeiten[4]. Da der eine von uns beabsichtigt, Modellversuche mit

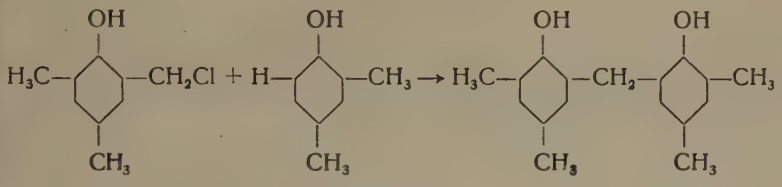
---

* Diese Mitteilung wurde schon im Jänner 1945 an die Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft eingesandt, gelangte jedoch nicht mehr zum Druck.

[1] Z. angew. Chem. **46**, 251 (1933).
[2] *H. v. Euler* und *S. v. Kispeczi*, Z. physik. Chem. **189**, 109 (1941).
[3] *E. Ziegler* und *I. Simmler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1871 (1941).
[4] *A. Zinke, F. Hanus* und *E. Ziegler*, J. prakt. Chem. **152**, 126 (1939).

Mehrkernverbindungen auszuführen, suchten wir nach einem leicht beschreitbaren, allgemein anwendbaren Weg zum Aufbau von Verbindungen vom Typus a.

In einer früheren Mitteilung berichteten *E. Ziegler, H. Meralla* und *I. Simmler*[5] über die auffallende Reaktionsfähigkeit des Oxymesitylchlorids (I) gegenüber 2,4-Dimethylphenol (II), mit dem es beim Verschmelzen (100—120°) unter Chlorwasserstoffentwicklung zum 3, 5, 3′, 5′-Tetramethyl-2,2′-dioxydiphenylmethan (III) reagiert.



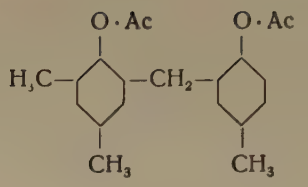
Analog verhält sich, wie *K. Auwers* und *E. Rietz*[6] beobachtet haben, das 3,5-Dibrom-4-oxybenzylbromid. Auch Phenolpseudohalogenide, die sich von Phenolcarbonsäuren oder Phenolaldehyden ableiten, kondensieren leicht mit Phenolen zu Dioxydiphenylmethan-Derivaten[7].

Reaktionen dieser Art schienen uns zum Aufbau von Mehrkernverbindungen a geeignet zu sein. Zunächst führten wir eine Reihe von Versuchen aus, um die allgemeine Anwendbarkeit dieser Kondensationsreaktion zu erproben.

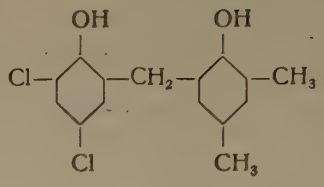
Die Umsetzung von Oxymesitylchlorid (I) mit p-Kresol, das in ortho-Stellung zum phenolischen Hydroxyl zwei bewegliche Wasserstoffatome besitzt, führt neben verharzten Produkten lediglich zu einer Zweikernverbindung, dem 2,2′-Dioxy-3,5,5′-trimethyldiphenylmethan (IV). Die in geringer Ausbeute anfallende Verbindung schmilzt bei 147° und gibt bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein Diacetat (V) vom Schmp. 94,5°. Die Entstehung der zu erwartenden Dreikernverbindung (VIII) konnte selbst bei Anwendung eines großen Überschusses an Oxymesitylchlorid nicht eindeutig nachgewiesen werden. Monopseudophenolhalogenide eignen sich im allgemeinen, wie auch schon *K. v. Auwers* und *E. Rietz*[6] festgestellt haben, nicht zum Aufbau mehrkerniger Verbindungen, sie können jedoch mit Erfolg zur Synthese von Zweikernverbindungen vom Typus des Dioxy-diphenylmethans herangezogen werden, besonders wenn als zweite Komponente ein Phenol mit nur einem beweglichen Wasserstoffatom in o- bzw. p-Stellung zum phenolischen Hydroxyl gewählt wird.

---

[5] Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 664 (1943).
[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3302 (1905).
[7] *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.* DRP. 117.890; Chem. Zbl. **1901** I, 54.



IV Ac = H
V Ac = OC·CH$_3$

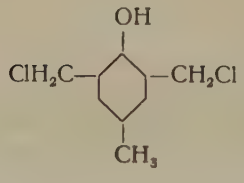


VI

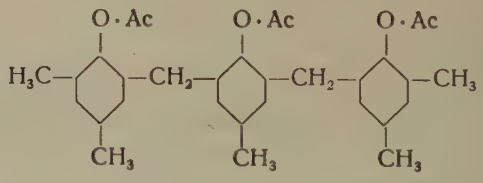
So entsteht bei der Kondensation des 2-Oxy-3,5-dichlorbenzylbromids[8] mit 2,4-Dimethylphenol in sehr guter Ausbeute das 2,2′-Dioxy-3,5-dichlor-3′,5′-dimethyldiphenylmethan (VI).

Weitaus reaktionsfähiger als die Monochloride sind die aus den o,o′-Phenoldialkoholen darstellbaren Pseudophenoldichloride. So tritt z. B. beim Zusammenbringen des 2,6-Dichlormethyl-4-methyl-phenols[9] (VII) mit Phenolen schon bei Zimmertemperatur eine lebhafte Reaktion unter Chlorwasserstoffentwicklung ein, die meist nach kurzem Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad (15 – 30 Minuten) beendet ist. Es erwies sich als zweckmäßig, die Phenolkomponente im Überschuß anzuwenden, da sie dann gleichzeitig als gelindes Lösungsmittel dient. Mit dem Dichlorid VII führten wir folgende Reaktionen durch:

Mit 2,4-Dimethylphenol reagiert das Dichlorid VII sehr leicht und in vorzüglicher Ausbeute zur Dreikernverbindung VIII.



VII



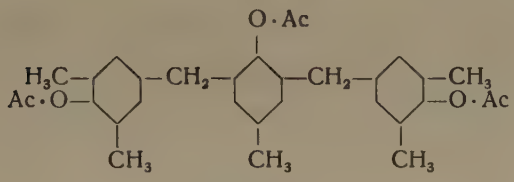
VIII Ac = H
IX Ac = – OC·CH$_3$

Zum gleichen Produkt gelangt man, wenn p-Kresoldialkohol mit 2,4-Dimethylphenol nach der Vorschrift von *M. Koebner*[1] mit konzentrierter Salzsäure kondensiert wird. Die Verbindung schmilzt bei 183—184° und gibt bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid ein Triacetat (IX) vom Schmp. 145°.

Mit 2,6-Dimethylphenol reagiert das Dichlorid VII noch rascher, die Ausbeute an der Dreikernverbindung X beträgt etwa 80%.

---

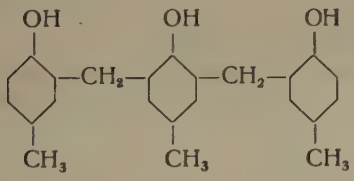
[8] *A. Zinke* und *E. Ziegler,* Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 264 (1944).
[9] *E. Ziegler,* Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 731 (1944).



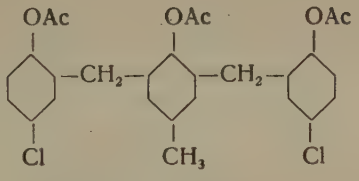
X Ac = H
XI Ac = —OC·CH_3

Diese Verbindung wurde durch ein Triacetat (XI) charakterisiert.

Phenole vom Typus des p-Kresols oder p-Chlorphenols, die also zwei bewegliche Wasserstoffatome in unmittelbarer Nachbarschaft zum phenolischen Hydroxyl tragen, reagieren ebenfalls sehr leicht mit dem Pseudophenoldichlorid VII unter Bildung der entsprechenden Dreikernverbindungen. Aus p-Kresol und dem Dichlorid VII entsteht die schon von *M. Koebner*[1] durch saure Kondensation des p-Kresols mit Formaldehyd, bzw. aus p-Kresol und seiner Dimethylolverbindung dargestellte Dreikernverbindung XII.



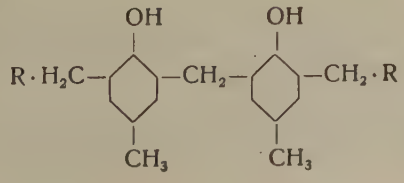
XII



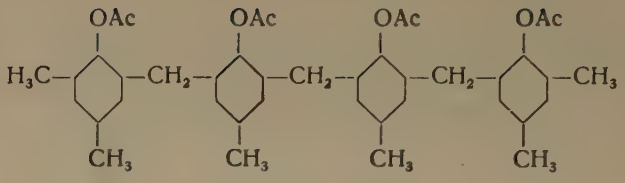
XIII Ac = H
XIV Ac = —OC·CH_3

p-Chlorphenol reagiert mit dem Dichlorid VII leicht zu der analog gebauten Dreikernverbindung XIII. Die Substanz schmilzt bei 233° bis 235°, ihr Triacetat (XIV) bei 126°.

Interessant und für die Erreichung unseres Zieles besonders wichtig ist, daß solche Chlormethylverbindungen, die sich von Dialkoholen der Dioxydiphenylmethanreihe ableiten, ebenfalls die Eigenschaft der leichten Kondensierbarkeit mit Phenolen aufweisen! Untersucht wurde das Dichlorid des Di-p-kresolmethandialkohols (XV), das bei der Einwirkung von 12n-Salzsäure auf den Dialkohol[1] XVI entsteht. Dieses Dichlorid XV reagiert ebenso glatt wie das eben besprochene Dichlorid VII mit 2,4-Dimethylphenol.



XV R = Cl
XVI R = OH



XVII Ac = H

XVIII Ac = —OC·CH_3

Das dabei entstehende Produkt vom Schmp. 204 – 205° gibt bei der Acetylierung ein Tetraacetat (XVIII). Dieser Befund und Molekulargewichtsbestimmungen sprechen eindeutig für eine aus vier durch Methylenbrücken verknüpfte Kerne aufgebaute Verbindung XVII. Es wurde auch versucht, diese Vierkernverbindung durch Kondensation des 2,2′-Dioxy-5,5′-dimethyldiphenylmethans mit einem großen Überschuß an Oxymesitylchlorid (I) aufzubauen. Das hiebei in sehr geringer Ausbeute (sie mag wohl dadurch bedingt sein, daß es zu keiner gegenseitigen Lösung der Komponenten kommt) anfallende Produkt war mit der Verbindung XVII identisch.

Die vorstehend beschriebenen Versuchsergebnisse zeigen die Verwendbarkeit der Methode der Kondensation von Phenolpseudohalogeniden mit Phenolen zum Aufbau von Mehrkernverbindungen.

Sie führen uns auch zur Annahme, daß bei der durch Salzsäure bewirkten Novolakbildung[10] Pseudophenolchloride als Zwischenprodukte auftreten und die Bildung der Mehrkernverbindungen auf diese Art durch Umsetzung dieser Zwischenstoffe mit unveränderten Phenolen erfolgt. Diese Annahme läßt sich durch folgende Beobachtungen stützen. Bei der sauren Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd wurden Phenolalkohole[2,3] als Zwischenprodukte nachgewiesen. Vor kurzem konnte der eine[9] von uns den Beweis erbringen, daß bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure[11] auf Phenolmono-,-di- und -polyalkohole überraschend leicht die entsprechenden Phenolpseudohalogenide entstehen. Es ist daher naheliegend, anzunehmen, daß sich auch bei der Novolakdarstellung Pseudophenolhalogenide bilden, die dann mit dem überschüssigen Phenol unter Chlorwasserstoffentwicklung zu Mehrkernverbindungen reagieren. Erwähnt sei, daß auch die direkte Synthese von Pseudophenolhalogeniden[7,12,13] aus Phenolen, Formaldehyd und Chlorwasserstoff gelungen ist. Ob bei der Novolakbildung unter Anwendung von Schwefelsäure als Kondensationsmittel Schwefelsäureester als Zwischenstufen auftreten, bedarf erst der experimentellen Erforschung.

---

[10] *A. Zinke* und *E. Ziegler*, Wiener Chem. Ztg. **47**, 1515 (1944).

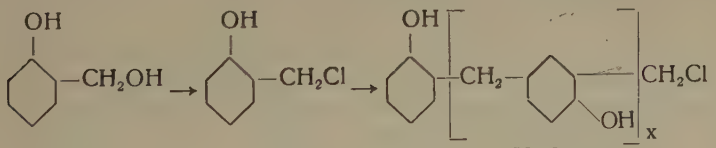
[11] Ergänzende Versuche haben gezeigt, daß z. B. p-Kresoldialkohol schon durch 6n-Salzsäure, besonders rasch durch gelindes Erwärmen in sein Dichlorid übergeführt wird. Selbst bei Anwendung von 3n-Salzsäure kann noch dessen Entstehung im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden.

[12] *R. Stoermer* und *K. Behn*, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 2455 (1901).

[13] *I. G. Farbenindustrie Akt. Ges.*, Chem. Zbl. **1932 I**, 2997.

Im Zusammenhang mit dem oben erörterten Problem seien noch einige Ergebnisse von Versuchen über die Bildung des Saliretins[14,15] aus Saligenin und Salzsäure angeführt, die der Annahme entsprechen, daß Phenolpseudohalogenide Zwischenprodukte der Novolakbildung sind.

Bei kurzer (etwa 5 – 10 Minuten dauernder) Einwirkung 12n-Salzsäure auf Saligenin (XIX) bei -15^0 treten als Reaktionsprodukte Phenolpseudochloride auf. Ihre Entstehung kann leicht durch Schütteln des ätherischen Auszuges des Reaktionsproduktes mit verdünnter, wäßriger Natronlauge nachgewiesen werden; die Anwesenheit der Phenolpseudohalogenide ergibt sich aus der intensiven Gelbfärbung, die infolge der Chinonmethiolbildung eintritt. Läßt man die Einwirkung der 12n-Salzsäure bei 0^0 erfolgen, so fällt die Nachweisreaktion für Phenolpseudohalogenide negativ aus. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das ursprüngliche Oxybenzylchlorid sehr reaktionsfähig ist und bei dieser höheren Temperatur durch Polykondensation bzw. durch Umsetzung mit unverändertem Saligenin Saliretin liefert. Die Polykondensation kann in o- bzw. p-Stellung erfolgen und zu kettenförmig aufgebauten Molekülen führen. Nach *K. Freudenberg* und *Mitarbeiter*[16] besteht das Saliretin aus Kettenmolekülen (XXI), die aus etwa 18 Grundbausteinen aufgebaut sind.



XIX XX XXI

Die Harzbildung durch Hitzehärtung des Saligenins und die durch Säurehärtung („Kalte Härtung") unterscheiden sich offenbar wesentlich. Bei der thermischen Härtung entsteht bei etwa 140^0 ein harziges Produkt und der 2,2'-Dioxydibenzyläther, das Salireton[17]. Bei höherer Temperatur wird auch dieser verharzt. Das auf thermischem Wege gebildete Produkt ist den Resiten ähnlich. Auch beim Aufbau dieses Harzes dürften Methylenbrücken neben anderen Bindungsarten[1,10] eine Rolle spielen, der Resitcharakter kommt jedenfalls durch Vernetzung zustande. Das Saliretin hingegen besteht aus Kettenmolekülen, in denen die Phenolkomplexe nur durch Methylenbrücken verknüpft sind. Nach *J. Scheiber*[18] soll bei der Ausbildung des Saliretins der Abbruch der Kettenbildung durch Ausbildung eines Äthers erfolgen. Diese Annahme scheint uns wenig wahrscheinlich, denn es konnte bei den Versuchen über die Einwirkung von

---

[14] *K. Piria*, Liebigs Ann. Chem. **56**, 37 (1845).
[15] *K. Kraut*, Liebigs Ann. Chem. **156**, 124 (1870).
[16] *K. Freudenberg, F. Sohns, W. Dürr* und *Chr. Niemann*, Cellulosechemie **12**, 263 (1931); Chem. Zbl. **1931 II**, 2143.
[17] *E. Ziegler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 841 (1941).
[18] *J. Scheiber*, Chemie und Technologie künstlicher Harze, S. 428 u. 433, Stuttgart, Wiss. Verlags-Ges. 1943.

Salzsäure auf Phenolalkohole[9] eine Ätherbildung bisher nicht beobachtet werden. Ähnlich wie die Saliretinbildung dürfte sich auch die Verharzung technischer Resole durch kalte Salzsäurehärtung abspielen. Auch hier ist anzunehmen, daß zunächst aus den Ein- und Mehrkernphenolalkoholen der Resole Pseudophenolhalogenide entstehen, die sich mit unveränderten Phenolen unter Ausbildung von Methylenbrücken zu den aus Mehrkernverbindungen a bestehenden Novolaken umsetzen.

Experimenteller Teil.

1. *2,2'-Dioxy-3,5,5'-trimethyl-diphenylmethan (IV):* 0,55 g *p-Kresol* und 1,7 g *Mesitylchlorid (I)* wurden 5 Stunden auf 120° erhitzt. Ab 80° trat lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung ein. Das amorphe Rohprodukt wurde in verd. wäßr. Natronlauge, worin es fast vollkommen löslich war, gelöst und mit verd. Salzsäure wieder ausgefällt. Rohausbeute 1,2 g. Durch wiederholtes Auskochen des Rohproduktes mit viel Wasser wurden feine, farblose Nadeln gewonnen, die nach Umkristallisieren aus verd. Alkohol oder Heptan bei 147° schmolzen.

$C_{16}H_{18}O_2$ Ber. C 79,31, H 7,49. Gef. C 79,44, H 7,77.

2. *Diacetat des 2,2'-Dioxy-3,5,5'-trimethyl-diphenylmethans (V):* 0,1 g der *Diphenylmethan-Verbindung IV* wurden mit wenig Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat versetzt und 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser fielen allmählich farblose Nadeln an. Aus verd. Alkohol lange Nadeln. Schmp. 94,5°.

$C_{20}H_{22}O_4$ Ber. C 73,60, H 6,80. Gef. C 73,90, H 6,76.

3. *2,2'-Dioxy-3,5-dichlor-3',5'-dimethyl-diphenylmethan (VI):* 0,52 g *2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylbromid* und 0,24 g m-Xylenol (II) wurden in einem Kölbchen 5 Stunden auf 120—130° erhitzt. Das kristalline Rohprodukt ließ sich durch Umkristallisieren aus verd. Alkohol bzw. durch Sublimation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe zwischen 170—190° reinigen. Ausbeute 0,5 g. Farblose feine Nadeln, Schmp. 186°.

$C_{15}H_{14}O_2Cl_2$ Ber. C 60,63, H 4,74, Cl 23,87.
Gef. C 60,62, H 4,65, Cl 24,02.

4. *2,6-Bis-(3,5-dimethyl-2-oxy-benzyl-)p-kresol (VIII):*

a) 0,76 g *4-Methyl-2,6-dichlormethylphenol (VII)* und 1,80 g *2,4-Dimethylphenol* wurden bei Zimmertemperatur vermengt, es trat sofort heftige Chlorwasserstoffentwicklung ein. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Reaktion beendet. Der Kristallbrei wurde mit einem Gemisch Benzol-Gasolin angerieben und das Rohprodukt aus Alkohol bzw. Benzol umkristallisiert. Ausbeute 1,8 g. Farblose Nadeln, Schmp. 183 – 184°.

b) 2,52 g *p-Kresoldialkohol* und 4,88 g *m-Xylenol* wurden zusammengeschmolzen, 3 ccm konz. Salzsäure zugefügt und einige Stunden stehen-

gelassen. Das Rohprodukt wurde, wie vorstehend beschrieben, aufgearbeitet. Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Erniedrigung.

$C_{25}H_{28}O_3$ Ber. C 79,75, H 7,50. Gef. C 79,60, H 7,50.

5. *Triacetat (IX) der Dreikernverbindungen VIII:* 0,1 g Dreikernverbindung VIII wurden mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Aus verd. Alkohol farblose Nadeln, Schmp. 145°.

$C_{31}H_{34}O_6$ Ber. C 74,08, H 6,82. Gef. C 73,75, H 7,27.

6. *2,6-Bis-(3,5-dimethyl-4-oxy-benzyl-)p-kresol (X):* 1 g *4-Methyl-2,6-dichlormethyl-phenol (VII)* und 6 g *2,6-Dimethylphenol* wurden bei Zimmertemperatur zur Reaktion gebracht und anschließend kurz auf dem Wasserbade erhitzt. Das kristalline Rohprodukt konnte durch Anreiben mit Gasolin weitgehend gereinigt werden. Aus verd. Alkohol farblose Nadeln. Schmp. 182°, Ausbeute 1,48 g.

$C_{25}H_{28}O_3$ Ber. C 79,75, H 7,50. Gef. C 79,81, H 7,47.

7. *Triacetat XI der Dreikernverbindung (X):* Diese Verbindung wurde, wie üblich, durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Aus verd. Alkohol oder verd. Eisessig farblose Nadeln bzw. Plättchen, Schmp. 143 – 144°.

$C_{31}H_{34}O_6$ Ber. C 74,08, H 6,82. Gef. C 73,85, H 7,01.

8. *2,6-Bis-(5-methyl-2-oxy-benzyl-)p-kresol (XII):* Beim Zusammenbringen von 2 g *4-Methyl-2,6-dichlormethylphenol (VII)* und 11,8 g geschmolzenem *p-Kresol* trat sofort heftige Reaktion unter Chlorwasserstoffentwicklung ein. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde das Rohprodukt durch Behandeln mit Gasolin gereinigt. Ausbeute 4 g. Der Mischschmelzpunkt (211°) mit einem nach der Vorschrift von *M. Koebner*[4] dargestellten Produkt zeigte keine Erniedrigung.

9. *2,6-Bis-(5-chlor-2-oxy-benzyl-)p-kresol (XIII):* Die Synthese dieser Verbindung ließ sich leicht durch Kondensation des *4-Methyl-2,6-dichlormethyl-phenols* (1,7 g) mit *p-Chlorphenol* (8 g) unter analogen Reaktionsbedingungen durchführen. Aus Eisessig bzw. verd. Alkohol rhombische Plättchen, Schmp. 233 – 235°. Unlöslich in Benzol und Chloroform. Ausbeute 3 g.

$C_{21}H_{18}O_3Cl_2$ Ber. C 64,79, H 4,66, Cl 18,22.
Gef. C 64,87, H 4,74, Cl 18,06.

10. *Triacetat XIV der Dreikernverbindung XIII:* Die durch Acetylierung der Dreikernverbindung XIII mit Essigsäureanhydrid gewonnene Verbindung schmolz bei 126°. Aus verd. Alkohol fächerartig verwachsene Nadelbüschel.

$C_{27}H_{24}O_6Cl_2$ Ber. C 62,92, H 4,69, Cl 13,76.
Gef. C 62,80, H 4,76, Cl 14,11.

11. *2,2'-Dioxy-3,3'-dichlormethyl-5,5'-dimethyl-diphenylmethan XV:* 1 g *2,2'-Dioxy-3,3'-dioxymethyl-5,5'-dimethyl-diphenylmethan (XVI)* wurden mit 10 ccm 12 n-Salzsäure 12 Stunden bei 20° stehengelassen. Das auf Ton getrocknete Rohprodukt wurde in Methylenchlorid gelöst und nach Zugabe von Benzin fielen allmählich farblose Plättchen aus. Schmp. 135°.

$C_{17}H_{18}O_2Cl_2$ Ber. Cl 21,80. Gef. Cl 21,37.

12. a) *3,3'-Bis-(3,5-dimethyl-2-oxy-benzyl-) 2,2'-dioxy-5,5'-dimethyl-diphenylmethan (XVII):* Ein Gemisch von 0,3 g *2,2'-Dioxy-3,3'-dichlormethyl-5,5'-dimethyl-diphenylmethan (XV)* und 0,96 g *m-Xylenol* wurde durch gelindes Erwärmen zur Reaktion gebracht. Die Chlorwasserstoffabspaltung war nach etwa ½ Stunde beendet. Das durch Anreiben mit Benzin vorgereinigte Produkt kristallisiert aus Alkohol in langen farblosen Stäbchen. Ausbeute 0,42 g. Schmp. 204 – 205°.

$C_{33}H_{36}O_4$ Ber. C 79,80, H 7,31. Gef. C 79,56, H 7,70.
6,163, 6,707 mg Sbst. in 60,413, 55,214 mg Kampfer: $\Delta t = 9{,}8,\ 10{,}4°$.
Ber. Mol.-Gew. 496,62 Gef. 507,01, 484,72.

b) 0,3 g *2,2'-Dioxy-5,5'-dimethyl-diphenylmethan* wurden mit 0,34 g *2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylchlorid (I)* 5 Stunden auf 50° erhitzt. Die Reaktion verlief mäßig. Das durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigte Produkt schmolz bei 203°, sein Mischschmelzpunkt mit der nach a) dargestellten Verbindung lag bei 204°. Die erhaltenen Substanzmengen reichten lediglich zur Identifizierung.

13. *Tetraacetat XVIII der Vierkernverbindung XVII:* Die Vierkernverbindung XVII wurde mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Plättchen durch Eindunsten aus Essigester. Schmp. 171 – 172°.

$C_{41}H_{44}O_8$ Ber. C 74,07, H 6,67. Gef. C 73,64, H 6,64.

14. *Nachweis der Entstehung des 2-Oxy-benzylchlorides (XX) bei der Einwirkung von Salzsäure auf Saligenin (XIX).* 0,05 g fein gepulvertes *Saligenin* wurden mit 1 ccm konz. Salzsäure übergossen und etwa 5 Minuten stehengelassen. Die Reaktionstemperatur wurde dauernd auf −15° gehalten. Die beim Schütteln des ätherischen Auszuges des Reaktionsproduktes mit verd. wäßriger Natronlauge auftretende Gelbfärbung (monomeres Chinonmethid) verschwand sofort wieder (polymeres Chinonmethid).

Zur Kenntnis des Coronens.

(1. Mitteilung.)

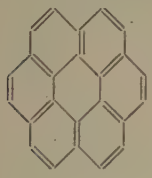
Von **A. Zinke, F. Hanus** und **O. Ferrares** †.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

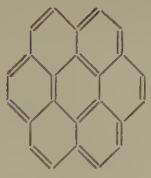
*(Eingelangt am 23. Nov. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 5. Dez. 1946.)**

Unter den kondensierten Ringsystemen verdient das von *R. Scholl*[1] entdeckte Coronen ob seines symmetrischen Baues das besondere Interesse des Chemikers. Da dieser Kohlenwasserstoff als Nebenprodukt bei der Steinkohlehydrierung[2] abfällt und damit in größeren Mengen zur Verfügung steht, ist er der näheren Untersuchung zugänglich geworden.

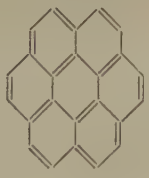
Für das Coronen können nämlich wie für andere kondensierte Ringsysteme mehrere Valenzformeln in Betracht gezogen werden. *R. Scholl* stellt im Hinblick auf den vollkommen symmetrischen Bau die Formeln I und II zur Diskussion.



I



II



III

Da das Coronen blaßgelbe Farbe hat, gibt er der Formel II den Vorzug, die das Coronen als ein ausgeglichenes, dem rein aromatischen Zustand ähnliches Ringsystem erscheinen läßt. *Scholl* sagt: „Nach dieser Auffassung ist Coronen im Grunde genommen kein Hexabenzobenzol, vielmehr ein Benzol mit einem seine sechs Wasserstoffatome substituierenden und seinen Kern umfassenden Achtzehnerring."

---

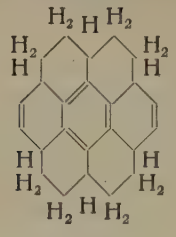
* Diese Mitteilung wurde schon im Jänner 1945 an die Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft eingesandt, gelangte jedoch nicht mehr zum Druck.

[1] *R. Scholl* und *K. Meyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 902 (1932).

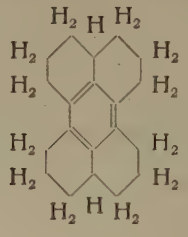
[2] *I. G. Farbenindustrie A. G.*, Chem. Zbl. **1937 II**, 3846; Chem. Zbl. **1939 I**, 3832.

Um die Natur des Coronens kennenzulernen, haben wir einige einfache Umsetzungen mit diesem Kohlenwasserstoff durchgeführt.

Das Coronen läßt sich überraschend leicht durch naszierenden Wasserstoff hydrieren. Bei Einwirkung von Natrium in siedendem Amylalkohol entsteht ein in farblosen Prismen kristallisierendes Tetradecahydrocoronen, das sich in tiefer siedenden Lösungsmitteln mit blauvioletter Fluoreszenz löst. Es ist anzunehmen, daß die Hydrierung nur im äußeren Ring und zwar symmetrisch erfolgt. Trifft diese Annahme zu, so kommen wir zur Formel IV, die das Hydrierungsprodukt als ein Derivat des Tetrahydroanthracens erscheinen läßt. Für das Coronen selbst könnte dieser Annahme entsprechend Formel III in Betracht gezogen werden, nach der es ein Derivat des Dihydroanthracens wäre. Die völlig ausgeglichene Formel II ist mit der leichten Hydrierbarkeit nicht gut in Einklang zu bringen. Nach der von uns angenommenen Formel für das Tetradecahydrocoronen erscheint diese Verbindung als ein Derivat des 14fach hydrierten Perilens[3] (Formel V).



IV



V

Die Nitrierung des Coronens mit verdünnter Salpetersäure liefert ein in bräunlichen Nadeln kristallisierendes Mononitroderivat, längeres Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure (D = 1,4) ergibt eine in goldgelben Nadeln kristallisierende Dinitroverbindung. Beide Nitroverbindungen sind mit Phenylhydrazin reduzierbar. Das Reduktionsprodukt des Mononitrocoronens ist die erwartete Monoaminoverbindung, die in rotbraunen Nadeln kristallisiert und durch ein Monoacetylderivat charakterisiert werden konnte. Das Reduktionsprodukt des Dinitrokörpers bildet dunkle Nadeln, deren Analysenwerte mit der erwarteten Dinitroverbindung nicht übereinstimmen.

Bei der Bromierung läßt sich eine Monohalogenverbindung nicht erhalten. In Eisessig entsteht mit Brom eine Dibromverbindung, bei der Einwirkung von Brom auf trockenes Coronen bildet sich ein Tetrabromderivat.

Keinen sehr glatten Verlauf nimmt die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Coronen nach der *Friedel-Crafts*schen Reaktion. Aus dem Rohprodukt konnte in geringen Mengen eine in gelblichen Prismen kristallisierende Verbindung isoliert werden, deren Analysenwerte annähernd auf ein Monobenzoylcoronen stimmen.

Coronen ist gegen Oxydationsmittel sehr widerstandsfähig. Bei der Behandlung mit Chromsäure in Eisessig oder in wäßriger Suspension

[3] *A. Zinke* und *O. Benndorf*, Mh. Chem. **59**, 241 (1932); **64**, 87 (1934).

wird es z. T. zu einem Chinon oxydiert, z. T. zu einer laugenlöslichen Verbindung abgebaut. Der größte Teil des Kohlenwasserstoffes bleibt unangegriffen oder wird in Eisessig auch vollständig zerstört. Das Chinon kristallisiert aus Nitrobenzol in braunen Nadeln und ist mit rotbrauner Farbe leicht verküpbar. Die Analysenwerte geben kein eindeutiges Resultat, sie liegen vielmehr zwischen einem Mono- und einem Dichinon.

Für die Überlassung des zu diesen Untersuchungen verwendeten Coronens sind wir Herrn Prof. Dr. *Scholl* und der *I. G. Farbenindustrie A. G.* zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil.

Tetradecahydrocoronen.

0,2 g gepulvertes Coronen wurden in 10 ccm Amylalkohol suspendiert und in die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit Natriumstücke eingetragen. Die Reduktion ist nach ungefähr 5 bis 6 Stunden beendet. Die heiße Lösung wurde in 60 ccm 50%igen Alkohol gegossen und mit Wasser verdünnt. Das abgeschiedene Reaktionsprodukt wurde abfiltriert und mit 50%igem Alkohol gewaschen. Das z. T. kristalline Reduktionsprodukt ist gelblichweiß gefärbt. Es wurde im Vakuumexsikkator getrocknet.

Zur Reinigung löst man es in Äther, filtriert von einem aus Carbonat und unverändertem Coronen bestehenden Rückstand ab, versetzt mit wenig Alkohol und läßt den Äther bei Zimmertemperatur wegdunsten. Durch mehrmaliges Wiederholen dieses Vorganges erhält man das Tetradecahydrocoronen in farblosen, quadratischen Prismen, die bei 267 – 268° (unkorr.) schmelzen.

Es ist in Alkohol, Äther, Eisessig leicht löslich, die Lösungen zeigen schöne, blauviolette Fluoreszenz. In kalter, konz. Schwefelsäure löst es sich nicht, in warmer gelbbraun mit stark roter Fluoreszenz.

$C_{24}H_{26}$ Ber. C 91,66, H 8,34. Gef. C 91,31, 91,64, H 8,46, 8,44.

Mononitrocoronen.

Eine Suspension von 0,1 g feingepulvertem Coronen in 3 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde mit 2 ccm Salpetersäure (D = 1,2) 2 Stunden geschüttelt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert und filtriert. Die gründlich mit Wasser gewaschene und getrocknete Substanz wurde mehrmals aus Benzol umkristallisiert, wobei man die Verbindung in Form bräunlicher Nadeln erhält.

Sie ist in Benzol, Toluol, Nitrobenzol leicht löslich, unlöslich in Alkohol. In kalter konz. Schwefelsäure ist sie praktisch unlöslich, in warmer löst sie sich schmutziggrün, die Lösung wird allmählich violett. Schmp. 365° (unkorr.).

$C_{24}H_{11}O_2N$ Ber. N 4,06. Gef. N 4,19.

Monoaminocoronen.

0,1 g feingepulvertes Mononitrocoronen wurde in 5 ccm Xylol suspendiert und mit 0,5 g Phenylhydrazin (frisch dest.) 2 Stunden zum Sieden erhitzt.

Beim Erkalten schieden sich aus der Flüssigkeit rostbraune Spieße ab, aus denen durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Xylol lange Nadeln erhalten wurden.

Die Lösungsfarbe in warmer konz. Schwefelsäure ist smaragdgrün.

$C_{24}H_{13}N$ Ber. C 91,42, H 4,16. Gef. C 91,49, H 4,10.

Monoacetyl-monoaminocoronen.

0,1 g Monoaminocoronen wurde in Xylol gelöst und mit 1 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen schied sich die Acetylverbindung in Form rostbrauner Kristalle ab, welche abfiltriert und mehrmals mit Benzol und Alkohol gewaschen wurden. Häufiges Umkristallisieren aus Xylol ergab orangefarbene Prismen, die bei 320° unter Dunkelwerden sintern und bei 353° (unkorr.) schmelzen.

Die Verbindung ist in kalter konz. Schwefelsäure unlöslich, in warmer löst sie sich mit nicht haltbarer violettroter Farbe.

$C_{26}H_{15}ON$ Ber. C 87,37, H 4,24. Gef. C 87,24, H 4,33.

Dinitrocoronen.

0,1 g feingepulvertes Coronen wurde mit 7 ccm konz. Salpetersäure (D = 1,4) 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Das braungrüne, kristallisierte Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und mit Wasser und Alkohol gewaschen.

Aus dem Filtrat fallen nach einigem Stehen geringe Mengen eines roten, laugenlöslichen Körpers aus.

Durch mehrmaliges Umkristallisieren der braungrünen Substanz aus siedendem Nitrobenzol erhält man feine goldgelbe Nadeln. Dinitrocoronen zeigt bis 450° keinen Schmelzpunkt. In kalter konz. Schwefelsäure ist es unlöslich, in warmer löst es sich mit gelbbrauner Farbe.

$C_{24}H_{10}O_4N_2$ Ber. N 7,16. Gef. N 7,57.

Dibromcoronen.

0,1 g feingepulvertes Coronen, suspendiert in wenig Eisessig, wurde mit der für den Eintritt von 2 Atomen berechneten Menge Brom (in Eisessig) tropfenweise bei Zimmertemperatur versetzt. Der Bromkörper beginnt sofort in feinen zusammengeballten Nadeln auszukristallisieren. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch einige Minuten am Wasserbad erwärmt, nach dem Erkalten abfiltriert und mit Alkohol gewaschen.

Durch abwechselndes, mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol und Toluol wurde der Körper in Form langer, gelber Nadeln erhalten, die bei etwa 320° dunkel werden und bei 338° (unkorr.) schmelzen.

Dibromcoronen ist in Alkohol, Eisessig unlöslich, in Benzol, Toluol gut, in Nitrobenzol sehr leicht löslich. In kalter konz. Schwefelsäure ist es unlöslich, in warmer löst es sich mit grünlicher Farbe und blauer Fluoreszenz.

$C_{24}H_{10}Br_2$ Ber. Br 34,90. Gef. Br. 34,31.

Tetrabromcoronen.

0,1 g feingepulvertes Coronen wurde in kleinen Anteilen in eine mit Brom beschickte Reibschale eingetragen. Es reagierte sofort unter starker Bromwasserstoffentwicklung und ergab eine breiige dunkle Masse (Additionsprodukt?), welche mehrmals durchgeknetet wurde. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Broms wurde die braungelbe Masse mehrmals mit Alkohol gewaschen. Durch abwechselndes Umkristallisieren aus Nitrobenzol und Anilin erhält man feine, blaßgelbe, fadenförmige Kristalle, die bei 450° noch nicht geschmolzen sind.

Tetrabromcoronen ist in den tiefer siedenden Lösungsmitteln unlöslich, in Nitrobenzol und Anilin wenig löslich. In kalter wie in warmer konz. Schwefelsäure ist es unlöslich.

$C_{24}H_8Br_4$ Ber. Br 52,78. Gef. Br 52,75.

Benzoylcoronen.

Reaktionsansatz: 0,3 g Coronen, 0,1 g Benzoylchlorid, 10 ccm Schwefelkohlenstoff und 0,26 g subl. Aluminiumchlorid.

Die Flüssigkeit nimmt violette Farbe an und nach kurzer Zeit beginnt eine geringe Chlorwasserstoffentwicklung. Nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die Reaktion durch 6stündiges Sieden zu Ende geführt und wie üblich aufgearbeitet. Zur Reinigung wird die braungelbe Masse mehrmals in Benzol und Aceton gelöst und mit Alkohol bzw. Wasser ausgefällt. Zum Schluß wurde nochmals in Aceton gelöst und durch langsames Wegdunsten des Lösungsmittels kleine gelbliche Prismen erhalten, die bei 224° (unkorr.) schmelzen.

Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol, Xylol, Nitrobenzol und Pyridin, leicht löslich. In kalter konz. Schwefelsäure löst sie sich mit violetter Farbe, die beim Erwärmen über rot nach gelbgrün umschlägt.

$C_{31}H_{16}O$ Ber. C 92,05. H 3,98. Gef. C 91,31, H 5,40.

Coronenchinon.

1,5 g Coronen (fein gepulvert) wurde mit 15 g Chromsäureanhydrid, 300 ccm Wasser und 0,5 ccm konz. Schwefelsäure 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Das abfiltrierte und getrocknete braune Reaktionsprodukt wurde 8 Stunden mit Benzol aus der Hülse extrahiert und aus dem Rückstand ein in Lauge mit intensiv roter Farbe lösliches Nebenprodukt durch Erwärmen mit 2%iger Natronlauge entfernt. Das in Lauge unlösliche Produkt enthält das Chinon und noch beträchtliche Mengen Coronen. Zur Trennung wurde das Chinon verküpt; aus der vom ungelösten Coronen abfiltrierten rotbraunen Küpe fiel es beim Durchleiten von Luft in braunen Flocken wieder aus und wurde mehrmals aus Nitrobenzol umkristallisiert.

Braune Nadeln, die beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, verkohlen.

$C_{24}H_{10}O_2$ Ber. C 87,25, H 3,05.
$C_{24}H_8O_4$ Ber. C 80,00, H 2,24.
Gef. C 82,30, 82,67, H 2,83, 3,11.

Zur Konstitution des Emetins.

Von **E. Späth †**, w. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., und **M. Pailer***.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 5. Dez. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 5. Dez. 1946.)

Das Emetin, das Hauptalkaloid der Brechwurzel (Radix Ipecacuanhae), findet schon seit längerer Zeit als Träger der wesentlichen Eigenschaften der Droge therapeutische Verwendung. Seine Anwendung als Emeticum, Expectorans und vor allem zur Bekämpfung der Amöbendysenterie sei hier hervorgehoben.

Zur Ermittlung der Konstitution des Emetins sowie seiner Nebenalkaloide wurden schon eine große Anzahl von Arbeiten durchgeführt[1]. Auch *E. Späth* und *W. Leithe*[2] haben sich vor einigen Jahren mit der Konstitution dieses interessanten Naturstoffes beschäftigt. Die wichtigsten bis dahin festgestellten Tatsachen seien hier kurz erwähnt: Emetin $C_{29}H_{40}O_4N_2$ enthält vier Sauerstoffatome, die als Methoxylgruppen vorliegen[3]. Das Alkaloid ist eine sekundär-tertiäre Base[4]. Eine Methylgruppe am Stickstoff wurde nicht nachgewiesen. Beim Abbau nach Hofmann wurde nach der zweiten Abbaustufe Trimethylamin abgespalten unter Bildung einer nur noch ein Stickstoffatom enthaltenden Verbindung[5]. Emetin wird durch Halogene oder Eisenchlorid zu gefärbten, quartären Verbindungen dehydriert[6]. Man dachte zunächst also an eine Art Ana-

---

* Durch das unerwartete Ableben von Prof. *Späth* mußte diese Arbeit veröffentlicht werden, ohne daß er in die letzte Niederschrift Einsicht nehmen konnte. Für die Anregung zu diesem Problem sowie für wertvolle Ratschläge sage ich meinem hochverehrten Lehrer aufrichtigen Dank. Die sich aus den bisherigen Untersuchungen ergebenden weiteren Fragen werden von mir verfolgt, worüber weitere Mitteilungen in Aussicht genommen sind.

[1] Ältere Literatur bei *P. Karrer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 2058 (1916), und *H. Staub*, Diss. Zürich 1927.

[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 688 (1927).

[3] *H. Kunz-Krause*, Arch. Pharmaz. **232**, 466 (1894).

[4] *O. Keller*, Arch. Pharmaz. **249**, 522 (1911); **251**, 703 (1913); **263**, 401 (1925).

[5] *P. Karrer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 2077 (1916).

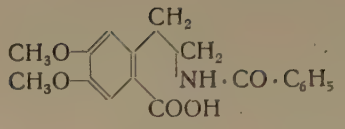
[6] *F. L. Pyman*, J. chem. Soc. London **111**, 419 (1917); **113**, 222 (1918); *P. Karrer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 2057 (1916); **50**, 582 (1917).

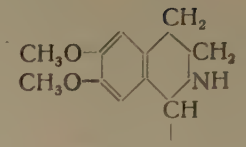
logie zum Berberin[5]. Bei der Oxydation des Emetins mit $KMnO_4$ wurde m-Hemipinsäure[7] sowie 6,7-Dimethoxy-isochinolincarbonsäure[8,15] erhalten, bei der Chromsäureoxydation entstand eine Verbindung, die als Dimethoxyphthalonimid angesehen wurde[9].

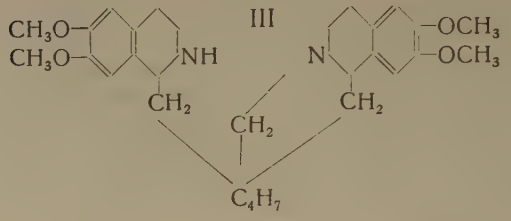
E. Späth und *W. Leithe* konnten durch Oxydationsversuche feststellen, daß im Emetin keine Verbindung mit Palmatinstruktur vorliegt, bei deren Oxydation mit HNO_3 Pyridincarbonsäuren zu erwarten wären. Bei dem unter ähnlichen Bedingungen durchgeführten oxydativen Abbau des Emetins konnte aber nur Oxalsäure isoliert werden, während Berberin unter gleichen Bedingungen Pyridin-2,3,4-tricarbonsäure liefert. Die Möglichkeit des Vorhandenseins eines Piperidinringes im Emetin wurde ebenfalls geprüft. Die Base wurde mit Silberacetat dehydriert und unter Bedingungen, unter denen Pyridinabkömmlinge sonst Pyridincarbonsäuren geben, oxydiert. Auch dieser Versuch verlief negativ, wodurch bewiesen erschien, daß das Emetin keinen einfachen Piperidinring enthält. Bei der gelinden Oxydation mit $KMnO_4$ konnte aus Emetin 6,7-Dimethoxy-1-keto-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin (Corydaldin) und aus N-Benzoylemetin eine Verbindung erhalten werden, der wahrscheinlich die Formel I zukam. Dadurch wurde sichergestellt, daß im Emetin eine Gruppierung, wie sie in Formel II wiedergegeben ist, vorliegt. Die Frage, ob ein oder zwei Isochinolinringe vorhanden sind, konnte ebenfalls mit ziemlicher Sicherheit beantwortet werden. Es wurden nämlich bei der Oxydation des Emetins 96% der für einen Dimethoxyisochinolinring berechneten Menge m-Hemipinsäure erhalten, während bei der Oxydation ähnlicher bekannter Verbindungen 30 – 40% festgestellt werden konnten. Weiters gab die Oxydation von — an der freien Hydroxylgruppe — äthyliertem Cephaelin (Emetin = O-Methylcephaelin) 6-Äthoxy-7-methoxy-1-keto-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin neben Corydaldin. Bei der Oxydation dieses Gemisches wurde neben m-Hemipinsäure die 4-Methoxy-5-äthoxy-phthalsäure erhalten. Dadurch wurde das Vorhandensein eines zweiten derartigen Ringes äußerst wahrscheinlich gemacht. Der *Emde*sche Abbau des N-Methylemetin-dichlormethylates gab bei der zweiten Stufe übereinstimmend mit dem von *P. Karrer*[5] durchgeführten *Hofmann*schen Abbau Abspaltung von Trimethylamin, wodurch der monocyclische Charakter des sekundären Stickstoffs weiter bewiesen ist. Da beim *Emde*abbau kein Zerfall in zwei ungefähr gleich große Bruchstücke eintrat, war auch bewiesen, daß der tertiäre Stickstoff nicht die einzige Verknüpfungsstelle der beiden Isochinolinkomplexe darstellen kann. Es mußte mit Rücksicht auf die Bildung von zwei Mol Corydaldin aus Emetin angenommen werden, daß sich im zweiten Isochinolinring an Stelle 1 eine C-Kette angliedert. Unter Berücksichtigung all dieser Ergebnisse stellten *E. Späth* und *W. Leithe* für das Emetin folgende Formel auf (III).

---

[7] *A. Windaus* und *L. Hermanns*, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1470 (1914).
[8] *F. H. Carr* und *F. L. Pyman*, J. chem. Soc. London **105**, 1591 (1914).
[9] *L. Hermanns*, Diss. Freiburg 1915.

I 

II 

III 

In neuerer Zeit konnten *A. Ahl* und *T. Reichstein*[10] durch einen *Hofmann*schen Abbau des N-Acetyl-emetins weiters bekräftigen, daß das sekundäre Stickstoffatom einem Dimethoxyisochinolinring angehört. Sie isolierten nämlich bei der Oxydation des nach dreistufigem Abbau gewonnenen N-Acetylderivates, in welchem das ursprünglich tertiäre N-Atom entfernt war, 4,5-Dimethoxyphthalonimid. Weiters konnten die beiden Autoren zeigen, daß bei der Dehydrierung des Emetins mit Palladium 2 Mole Wasserstoff abgespalten werden und neben einer Verbindung, die nach den Eigenschaften Emetamin sein dürfte, 1-Methyl-6,7-dimethoxyisochinolin entsteht.

Die vorliegende Abhandlung, die seit acht Jahren experimentell bearbeitet wird, hatte das Ziel, den in der Emetinformel (III) zwischen den beiden Isochinolinringen liegenden Teil durch einen in geeigneter Weise geführten *Hofmann*schen Abbau aufzuklären. Emetinbase[11] wurde mit Jodmethyl und Natriummethylat in das N-Methylemetindijodmethylat (IV) übergeführt. Die Isolierung dieser Verbindung, wie sie bereits *P. Karrer*[5] beschrieben hat, wurde von uns nicht vorgenommen, sondern der Abbau unmittelbar durch Behandeln der in Wasser und Methanol gelösten Verbindung mit Silberoxyd fortgesetzt. Die diquartäre Base ließ sich nach vorherigem Abtrennen der Silberverbindungen und Vertreiben des Lösungsmittels leicht bei Wasserbadtemperatur aufspalten. Die so gewonnene Methinbase (V) wurde in 50%iger Essigsäure gelöst und mit Palladium als Katalysator hydriert, wobei annähernd die für zwei Doppelbindungen berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen wurde. Durch Zusatz von starker Lauge wurde aus der essigsauren Lösung die hydrierte Base (VI) in Freiheit gesetzt und durch Ausäthern abgetrennt. Bei sechsstündigem Kochen dieser Verbindung mit CH_3J in Methanol bildete sich ein schön kristallisiertes Jodmethylat vom Schmp. 232 – 234°. Die nähere Untersuchung zeigte, daß es sich hier um ein ungesättigtes Monojodmethylat (VII) handelt, das durch Abspaltung eines

[10] *A. Ahl* und *T. Reichstein*, Helv. chim. Acta **27**, 366 (1944).
[11] Hergestellt aus Emetinchlorhydrat der Fa. *E. Merck*, Darmstadt.

N-Atomes entstanden ist. Es tritt also Eliminierung des einen Stickstoffs vor der zweiten Stufe des *Hofmann*abbaues ein, eine Tatsache, die über die von *P. Karrer* beobachteten hinausgeht. Beim Einengen der Mutterlauge nach der Isolierung des Jodmethylates vom Schmp. 232 – 234° kristallisierte eine Verbindung aus, die sich durch Schmelzpunkt, Analysen, sowie durch Schmelzpunkt und Mischprobe des Pikrates der in Freiheit gesetzten Base als Trimethylaminjodhydrat identifizieren ließ. Diese Erscheinung, nämlich die Abspaltung von Stickstoff während der Darstellung des Jodmethylates und nicht erst beim Erhitzen der in Freiheit gesetzten quartären Base, stellt einen Sonderfall eines *Hofmann*schen Abbaues dar. Wir benützten die an dieser Stelle erfolgte Stickstoffabspaltung beim weiteren Abbau zur Charakterisierung dieser Molekülhälfte, indem wir das Jodmethylat durch Schütteln mit frisch gefälltem Silberchlorid in das Chlormethylat verwandelten und dieses, gelöst in Eisessig, mit Palladium als Katalysator hydrierten. Die durch die Stickstoffabspaltung entstandene Doppelbindung verbrauchte ziemlich genau die berechnete Menge Wasserstoff. Aus dem hydrierten Chlormethylat (VIII) wurde nun in der üblichen Weise durch Silberoxyd die quartäre Base in Freiheit gesetzt, das Lösungsmittel unter Zusatz von KOH abgedampft und der Rückstand noch weiter eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Auf diese Weise wurde der Hauptteil der quartären Base gespalten und das gebildete tertiäre Amin durch Ausäthern abgetrennt. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde das Erhitzen des ungespaltenen Anteils wiederholt. So wurde in guter Ausbeute eine einfach ungesättigte Base gewonnen (IX).

Bei direktem Abbau des Jodmethylates vom Schmp. 232 – 234°, also ohne vorherige Hydrierung, erhielten wir eine zweifach ungesättigte Base (X). Das Vorhandensein von zwei Doppelbindungen wurde durch katalytische Hydrierung festgestellt.

Die dritte Stufe des *Hofmann*abbaues wurde mit der einfach ungesättigten Base (IX), wie wir sie durch Abbau des hydrierten Chlormethylates erhalten hatten, fortgesetzt. Die Verbindung gab beim Erhitzen mit Jodmethyl im Einschlußrohr auf 100° ein Jodmethylat, aus dem durch Silberoxydbehandlung die quartäre Base gewonnen wurde. Die Abspaltung des zweiten Stickstoffatoms erfolgte durch Destillation bei 0,01 Torr und 200 – 220° Luftbadtemperatur. Das Destillat enthielt neben der N-freien Verbindung noch eine größere Menge tertiäre Base, die isoliert und nach der Darstellung des Jodmethylates neuerlich dem Abbau unterzogen wurde. Schließlich konnte so in guter Ausbeute eine N-freie Verbindung (XI) erhalten werden, die bei 180 – 200° und 0,01 Torr destilliert wurde und, aus Äther und Petroläther umgelöst, Schmp. 80 – 82° hatte. Die Verbindung enthielt erwartungsgemäß zwei Doppelbindungen, die sich durch die katalytische Hydrierung feststellen ließen.

Der Verlauf dieses Abbaues bestätigt die bereits bekannte Tatsache, daß das ursprünglich sekundäre Stickstoffatom an der Bildung eines Ringes beteiligt ist, da es bei der zweiten Stufe des *Hofmann*abbaues in Form von Trimethylamin abgespalten wird. Der zweite, tertiäre Stickstoff ist nach unseren Befunden an der Bildung zweier Ringe beteiligt.

Der zweifach ungesättigte „Kohlenwasserstoff“ (XI) wurde nun zur Klärung seiner Konstitution mit Ozon gespalten. Die Verbindung wurde in Chloräthyl mit 6%igem Ozon in der üblichen Weise behandelt. Hierauf wurde das Lösungsmittel vertrieben und das Ozonid durch Kochen mit Wasser, etwas Zinkstaub und einer Spur Silbernitrat zersetzt. Die Spaltstücke wurden mit Äther aufgenommen und dieser mit Sodalösung, hierauf mit verd. Lauge geschüttelt. Beim Ansäuern der Sodalösung wurde eine Säure $C_{11}H_{14}O_4$ erhalten, die den Schmp. 144° hatte. Sie ließ sich durch die Mischprobe mit synthetischer 3,4-Dimethoxy-6-äthylbenzoesäure[12] als solche identifizieren.

Der Laugeauszug enthielt ein Phenol, das wir durch Darstellung des bei 88 – 90° schmelzenden Benzoates charakterisierten. Analyse und Mischprobe zeigten, daß hier das 1-Oxy-3,4-dimethoxy-6-äthylbenzol vorlag, das wir nach *E. Späth* und *M. Pailer*[13] synthetisierten.

Wir sind der Ersetzung einer CHO-Gruppe, wie sie als primäres Produkt bei der Ozonisierung unseres zweifach ungesättigten „Kohlenwasserstoffs“ zu erwarten war, gegen phenolisches Hydroxyl eingehender nachgegangen und haben darüber eine kurze Untersuchung veröffentlicht[13]. In einer weiteren Abhandlung[14] konnten wir zeigen, daß diese Reaktion allgemeineren Charakter besitzt und daß besonders bei Phenoläthern in wechselnder Ausbeute neben den zu erwartenden Aldehyden Phenole auftreten.

Die von sauren und phenolischen Bestandteilen befreite Ätherlösung wurde nun getrocknet, abgedampft und der Rückstand bei 0,01 Torr fraktioniert. So konnte ein bei 100 – 120° Luftbadtemp. und ein bei 120 – 140° Luftbadtemp. übergehender Anteil abgetrennt werden. Die niedere Fraktion gab in guter Ausbeute ein Semicarbazon, das bei 201 – 202° schmolz und sich durch die gelungene Mischprobe mit synthetischer Verbindung als Semicarbazon des 3,4-Dimethoxy-6-äthylbenzaldehydes (XII) erwies. Der zum Vergleich verwendete Aldehyd wurde nach *G. Barger* und *R. Silberschmidt*[12] dargestellt. Wir haben die von den beiden Autoren aus Wahrscheinlichkeitsgründen angenommene Konstitution dieser Verbindung durch die energische Oxydation zur m-Hemipinsäure direkt bewiesen[13]. Die bei 120 – 140° im Hochvakuum destillierende Verbindung gab ebenfalls ein Semicarbazon, das, durch Umlösen aus Methanol und Wasser gereinigt, bei 156 – 157° schmolz. Die Analysen dieser Verbindung zeigten, daß ihr eine Bruttozusammensetzung $C_{19}H_{29}O_3N_3$ zukommt. Sie enthält zwei Methoxylgruppen.

Die Spaltung des Semicarbazons vom Schmp. 156 – 157° gelang leicht durch Kochen mit konz. wäßriger Oxalsäurelösung. Die ölige Oxoverbindung enthielt eine Doppelbindung, die sich in Methanol mit Palladium als Katalysator gut hydrieren ließ. Die hydrierte Verbindung gab ein

---

[12] *G. Barger* und *R. Silberschmidt*, J. chem. Soc. London **1928**, 2919.
[13] Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 238 (1940).
[14] Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 795 (1940).

Semicarbazon, das ebenfalls bei 156 – 158° schmolz, aber, wie vorauszusehen, mit der ursprünglichen Verbindung vom Schmp. 156 – 157° nicht identisch war, da sie im Gemisch mit dieser starke Schmelzpunktdepression zeigte. Sie besaß die Bruttoformel $C_{19}H_{31}O_3N_3$.

Bei der Oxydation der ungesättigten öligen Verbindung mit $KMnO_4$ in Aceton konnten wir eine Säure von der Formel $C_{13}H_{18}O_4$ ($= C_{11}H_{12}O_2 \cdot 2\,OCH_3$) erhalten, die bei 0,01 Torr und 120 – 130° Luftbadtemp. destillierte und mehrmals aus Äther und Petroläther umgelöst wurde. Der Schmelzpunkt lag dann bei 64 – 65°. Es handelt sich um die 3, 4-Dimethoxy-6-äthyl-hydrozimtsäure (XIII), die wir auch durch Hydrieren der schon früher hergestellten 3, 4-Dimethoxy-6-äthylzimtsäure[13] erhielten.

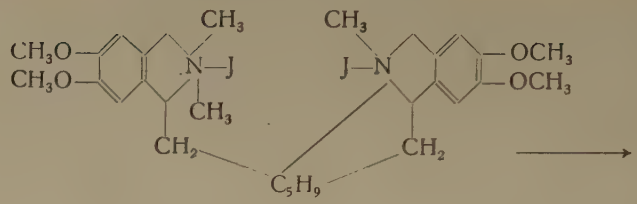
Durch Behandeln der ungesättigten Oxoverbindung mit Ozon konnten wir ein weiteres Spaltstück erhalten. Die Verbindung wurde in der üblichen Weise gelöst, in Chloräthyl ozonisiert und das gebildete Ozonid durch Kochen mit Wasser, dem etwas Zinkstaub und eine Spur Silbernitrat zugesetzt worden war, gespalten. Schließlich wurde ein Teil des Wassers in eine Vorlage, welche eine wäßrige Lösung von Semicarbazid enthielt, abdestilliert. Beim Ausäthern dieser Lösung wurde eine kristallisierte Verbindung gewonnen, die sich bei 0,03 Torr und 80 – 100° Luftbadtemp. sublimieren ließ. Aus Äther unter Druck umgelöst, hatte sie den Schmp. 142°. Die durchgeführte Analyse ergab die Zusammensetzung $C_5H_{11}ON_3$. Sowohl die Formel als auch der Schmelzpunkt entsprachen dem Semicarbazon des Methyläthylketons, mit welchem sich unsere Verbindung auch durch die gelungene Mischprobe identifizieren ließ.

Baut man aus den beiden Spaltstücken, nämlich aus der bei der Permanganatoxydation erhaltenen 3,4-Dimethoxy-6-äthylhydrozimtsäure und dem bei der Ozonspaltung nachgewiesenen Methyläthylketon, Formeln für die ungesättigte, bei der Ozonspaltung des zweifach ungesättigten „Kohlenwasserstoffes" (XI) erhaltene Oxoverbindung auf, so ergeben sich zwei Möglichkeiten, die in XIV und XV wiedergegeben sind. Die Formeln lassen sich mit der von *E. Späth* und *W. Leithe* aufgestellten (III) in Einklang bringen. Die meist in vielen Punkten hypothetischen Emetinformeln anderer Autoren (XVI[15], XVII[1]) erlauben keine einfache Ableitung für die Entstehung dieses Spaltstückes.

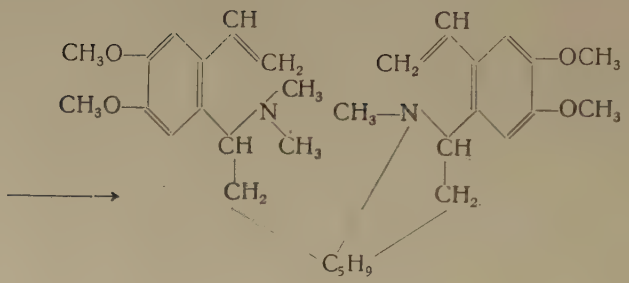
Wertvolle Vorarbeiten für die exakte Ausführung des *Hofmann*schen Abbaues, welcher sich zum Kernstück der Beweisführung für die Konstitution dieses Alkaloids zu entwickeln scheint, bedeuten Tastversuche, welche *Léo Marion* um das Jahr 1935 am hiesigen Institut ausgeführt hat. Schon damals gelang die Abtrennung des Semicarbazons $C_{19}H_{29}O_3N_3$ aus einem aus dem *Hofmann*schen Abbau stammenden stickstofffreien Material und die Isolierung sowie Identifizierung der Säure $C_{13}H_{18}O_4$. Mühsame Versuche zur Charakterisierung sauberer Abbaustufen haben es erst jetzt ermöglicht, aus diesen Befunden eindeutige Schlüsse auf die Struktur des Emetins zu ziehen.

---

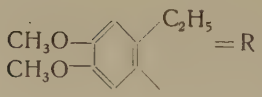
[15] *W. H. Brindley* und *F. L. Pyman*, J. chem. Soc. London **1927**, 1067.

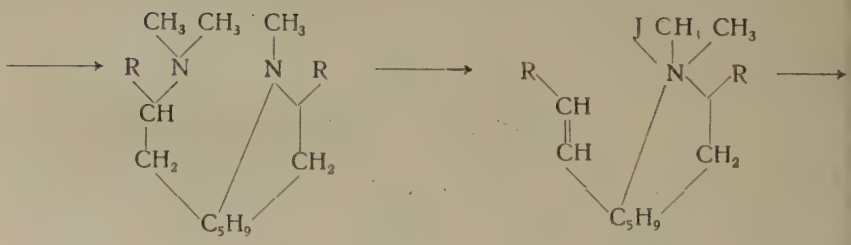


IV

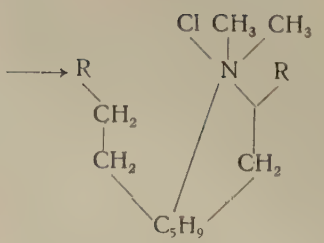


V

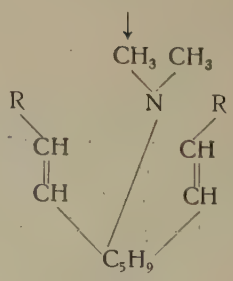




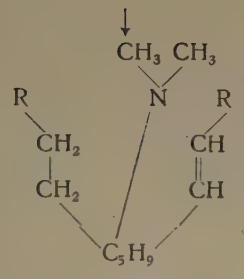
VI VII



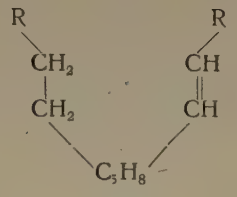
VIII



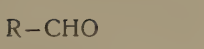
X



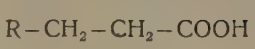
IX



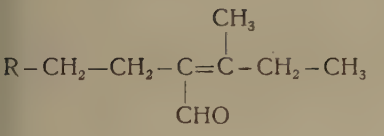
XI



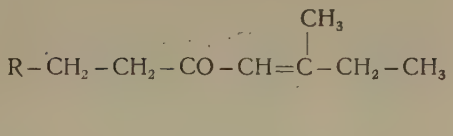
XII



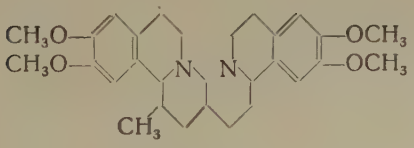
XIII



XIV

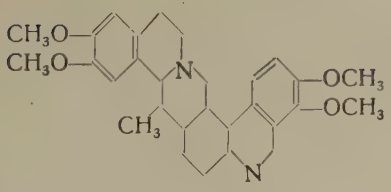


XV



XVI

Emetin nach *Brindley* und *Pyman*.



XVII

Emetin nach *H. Staub*.

Experimenteller Teil.

Darstellung des N-Methyl-emetindijodmethylates (IV).

50 g Emetinhydrochlorid wurden in 300 ccm Wasser gelöst und mit 200 g 50%iger NaOH versetzt. Die ausgefällte Base wurde mit Äther aufgenommen, der Äther mit fester KOH getrocknet und abdestilliert. Der Abdampfrückstand wurde, gelöst in 160 ccm Methanol, mit 50 g frisch destilliertem Jodmethyl versetzt, wobei leichte Erwärmung der Lösung eintrat. Nach 2stündigem Stehen bei 20° wurden 51,7 ccm einer Na-Methylatlösung, die 4 g Na in 100 ccm Methanol enthielt, tropfenweise unter Umschwenken zugegeben. Nach weiteren 12 Stunden wurde mit aufgesetztem Rückflußkühler auf dem Wasserbad 1 Stunde zum leichten Sieden erhitzt und nach dem Erkalten weitere 26 ccm Na-Methylatlösung und 30 g Jodmethyl zugegeben. Die Lösung blieb wieder 8 Stunden bei 20° stehen und wurde schließlich wieder am Wasserbad zum leichten Sieden erwärmt. Nach einer halben Stunde wurde das überschüssige Jodmethyl und ein Teil des Methanols (zusammen 170 ccm) abgedampft und die bleibende Lösung mit Methanol und Wasser so aufgefüllt, daß die Substanz in 300 ccm 50%igem Methanol gelöst war. Diese Lösung wurde mit Silberoxyd, das frisch aus 100 g Silbernitrat hergestellt worden war, versetzt und 1 Stunde auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Dann wurde abgesaugt, Silberjodid und überschüssiges Silberoxyd gut mit Wasser und Methanol gewaschen und die klare Lösung im Vakuum eingedampft. Nachdem alles Lösungsmittel vertrieben worden war, wurde der Rückstand noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad weitererhitzt. Beim Schütteln mit Wasser und Äther ging alles in Lösung. Die wäßerige Schicht wurde von der ätherischen getrennt, nochmals eingedampft und wie vorher behandelt. Der mit fester KOH getrocknete Äther wurde auf dem Wasserbad vertrieben (die letzten Reste bei 12 Torr); es hinterblieben schließlich 40 g ungesättigter Base (V).

Hydrierung der ungesättigten Base (V).

40 g Base wurden in 200 ccm 50%iger Essigsäure unter leichtem Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst und mit 0,2 g Palladiummohr als Katalysator hydriert: Ber. für $C_{32}H_{46}O_4N_2$ (2 Doppelbindungen): 3430 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm); Verbrauch: 3139 ccm.

Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wurde vom Katalysator abfiltriert, die Lösung mit starker KOH versetzt und ausgeäthert. Nach Verdampfen des getrockneten Äthers wurde in fast quantitativer Ausbeute die hydrierte Base (VI) erhalten.

Darstellung des Jodmethylates (VII).

39,5 g hydrierter Base (VI) wurden in 70 ccm Methanol gelöst und die Lösung nach Zusatz von 30 g Jodmethyl 6 Stunden am Rückfluß-

kühler gekocht. Dann wurde das überschüssige Jodmethyl und ein Teil des Methanols abdestilliert und der Rest mit der gleichen Menge warmen Wassers (ungefähr 60 – 70°) versetzt. Beim Erkalten schieden sich schöne nadelige Kristalle aus, die, aus Methanol umgelöst, Schmp. 232 – 234° hatten. Die Ausbeute betrug 41,5 g (VII).

$C_{31}H_{46}O_4NJ$ Ber. C 59,70, H 7,44, J 20,35, OCH_3 19,97.
Gef. C 59,58, H 7,52, J 20,9, OCH_3 20,03.

Die Mutterlauge nach dem Absaugen des Jodmethylates wurde bei 12 Torr eingedampft und der bleibende Kristallbrei mehrmals mit Methanol gewaschen. Schließlich wurde aus Methanol umgelöst. Die schön kristallisierte Verbindung, von der 5,1 g erhalten wurden, ließ sich als Trimethylaminjodhydrat identifizieren. Schmp. 260° (Zers.).

$C_3H_{10}NJ$ Ber. J 67,85, N 7,49. Gef. J 67,4, N 7,69.

Die durch Ag_2O in Wasser in Freiheit gesetzte Base gab mit Pikrinsäure das bei 216° schmelzende Trimethylaminpikrat. Mischschmp. 216°.

Darstellung des hydrierten Chlormethylates (VIII).

30 g des Jodmethylates vom Schmp. 232 – 234° (VII) wurden in 500 ccm 50%igem Methanol gelöst. Die Lösung wurde mit aus 20 g Silbernitrat frisch gefälltem AgCl versetzt und 1 Stunde gut geschüttelt. Hierauf wurde von den Silberverbindungen abgesaugt und die Lösung nochmals mit AgCl aus 5 g $AgNO_3$ in der gleichen Weise behandelt. Die Silberhalogenide wurden wieder abgesaugt und die Lösung noch einige Male sorgfältig filtriert. Die vollkommen klare Lösung wurde auf dem Wasserbad bei 12 Torr eingedampft, wobei eine helle, glasige Masse hinterblieb. Diese wurde in 150 ccm Eisessig gelöst und mit 0,6 g Palladium als Katalysator hydriert. Ber. für $C_{31}H_{48}O_4NCl$ (1 Doppelbindung): 1074 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm); Verbrauch: 1003 ccm. Nach vollendeter Hydrierung wurde vom Katalysator abfiltriert, der Eisessig im Vakuum abgedampft und der Rückstand bei 10 Torr im Wasserbad gut getrocknet.

Ungesättigte Base (IX).

Das hydrierte Chlormethylat (VIII) wurde in 250 ccm 50%igem Methanol gelöst und die Lösung mit Silberoxyd (aus 25 g $AgNO_3$) 1 Stunde geschüttelt. Von den Silberverbindungen wurde abfiltriert, der Rückstand gut mit Wasser und Methanol gewaschen und die Lösung mit 5 g KOH bei 10 Torr zur Trockene gebracht. Die quartäre Base wurde im Wasserbad 1 Stunde weitererhitzt. Hierauf wurde mit Wasser und Äther geschüttelt und der Äther abgetrennt. Die wässerige Schicht wurde mit 15 g KOH nochmals zur Trockene gebracht und der Rückstand abermals 2 Stunden erhitzt. Nun wurde wie früher wieder mit Wasser und viel Äther geschüttelt, der Äther mit dem früher gewonnenen ver-

einigt und nach Trocknen mit fester KOH abgedampft. So konnten 20,5 g einer einfach ungesättigten Base (IX) erhalten werden. Sie ließ sich bei 0,005 Torr und 190 – 200° Luftbadtemp. destillieren.

Mikrohydrierung der unges. Base (IX):

$C_{31}H_{47}O_4N$ (für eine Doppelbindung): 5,34 mg Subst., 5 ccm Eisessig, 5 mg Pd.
Ber. 241 cmm H_2. Verbr. 219 cmm H_2.

Direkter Abbau des Jodmethylates vom Schmp. 232 – 234° (VII).

2 g Jodmethylat wurden in wäßrig-methylalkoholischer Lösung mit dem $2^1/_2$fachen der berechneten Menge Silberoxyd geschüttelt, die Lösung filtriert und eingedampft. Der Abdampfrückstand wurde 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und die Aufarbeitung in der üblichen Weise mit Wasser und Äther durchgeführt. Die wäßrige Lösung wurde nochmals eingedampft und wie vorher weiterverarbeitet. So wurde in guter Ausbeute eine 2fach ungesättigte Base erhalten (X).

Mikrohydrierung:

$C_{31}H_{45}O_4N$ (zwei Doppelbindungen): 20,14 mg Subst., 5 ccm Eisessig, 5 mg Pd.
Ber. 1820 cmm H_2. Verbr. 1703 cmm H_2.

Darstellung des N-freien Produktes durch weiteren Abbau der einfach ungesättigten Base (IX).

20,5 g Base (IX) wurden mit 40 ccm Jodmethyl im Einschlußrohr 12 Stunden im Wasserbad erhitzt. Dann wurde mit Methanol herausgespült und im Vakuum bei 12 Torr eingedampft. Der Abdampfrückstand wurde mit 200 ccm Methanol und 100 ccm Wasser gelöst und eine halbe Stunde mit Silberoxyd (hergest. aus 25 g $AgNO_3$) geschüttelt. Von den Silberverbindungen wurde abgesaugt, die Lösung nochmals filtriert und das Lösungsmittel bei 12 Torr abgedampft. Die zurückbleibende Base wurde mit Methanol in ein Sublimierrohr gespült und nach Verdampfen des Lösungsmittels bei 0,01 Torr und 200 – 220° Luftbadtemp. übergetrieben. Das Destillat wurde in Äther gelöst und dieser erschöpfend mit 2n-HCl ausgeschüttelt. Der Äther wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. So wurden 7,4 g „Kohlenwasserstoff" erhalten. Die durch die Säureausschüttelung zurückgewonnene Base (11,65 g) wurde wie früher nochmals mit 20 g Jodmethyl im Einschlußrohr erhitzt und aus dem Jodmethylat mit Silberoxyd (aus 15 g Silbernitrat) die Base in Freiheit gesetzt. Nach der gleichen Aufarbeitung wie früher konnten weitere 6,4 g „Kohlenwasserstoff" erhalten werden. Dieser wurde mit dem früher gewonnenen vereinigt, bei 0,01 Torr und 180 – 200° Luftbadtemp. destilliert und hierauf aus Äther und Petroläther umkristallisiert. So konnten 5 g einer gelben kristallisierten Verbindung vom Schmp. 70 – 72° (XI) erhalten werden.

$C_{29}H_{40}O_4$ Ber. C 76,95, H 8,91. Gef. C 76,72 H 8,70.
Mikrohydrierung (zwei Doppelbindungen): 12 mg Subst., 5 ccm Eisessig, 5 mg Pd.
Ber. 1187 cmm H_2. Verbr. 1217 cmm H_2.

Ozonspaltung des „Kohlenwasserstoffes" mit zwei Doppelbindungen (XI).

5 g der Verbindung vom Schmp. 70 – 72° (XI) wurden in Portionen von je 1 g in 5 ccm Chloräthyl gelöst und unter Kühlung mit Eis-Kochsalz in diese Lösung je 910 ccm Sauerstoff, enthaltend 6% Ozon, eingeleitet. Hierauf wurde das Chloräthyl im Vakuum verdunstet und die vereinigten Rückstände aller 5 Versuche mit 2 g Zinkstaub und 0,1 g Silbernitrat in 200 ccm Wasser am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert, die wäßrige Lösung vom Zn-Staub filtriert, mit 2 Tropfen 2n-HCl angesäuert und nochmals ausgeäthert. Die Ätherlösungen wurden vereinigt und zuerst mit verd. Sodalösung und hierauf mit n-KOH erschöpfend ausgeschüttelt. Die Sodalösung wurde mit verd. HCl angesäuert, die ausfallende Säure ausgeäthert, der Äther mit Kochsalz getrocknet und verdampft. Der Rückstand wurde bei 0,04 Torr und 150 – 160° Luftbadtemp. übergetrieben und hierauf aus Methanol und Wasser umgelöst. So wurden 0,0654 g einer Säure vom Schmp. 144° erhalten. Durch die Mischprobe mit synthetischer Verbindung ließ sie sich als 6-Äthyl-veratrumsäure identifizieren.

Die Laugelösung wurde ebenfalls mit verdünnter HCl angesäuert, ausgeäthert und der getrocknete Äther abgedampft. Der Abdampfrückstand wurde bei 0,01 Torr destilliert und ging bei 90 – 100° Luftbadtemp. über. Ausbeute 0,2102 g. Die Verbindung wurde in der üblichen Weise in das Benzoat übergeführt, welches Schmp. 88 – 90° hatte und mit dem Benzoat des synthetischen 1-Oxy-2-äthyl-4,5-dimethoxybenzol vom Schmp. 88 – 90° im Gemisch keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

$C_{17}H_{18}O_4$ Ber. C 71,29, H 6,33. Gef. C 71,28, H 6,60.

Die von Säuren und phenolischen Bestandteilen befreite Ätherlösung wurde mit NaCl getrocknet und abgedampft. Der Rückstand wurde bei 0,01 Torr destilliert und konnte dabei in eine bei 100 – 130° Luftbadtemp. (1,3 g) und in eine bei 130 – 170° Luftbadtemp. übergehende Fraktion (0,98 g) getrennt werden. Die niedere Fraktion wurde nochmals getrennt, und zwar wurde von 100 – 120° Luftbadtemp. und von 120 – 130° aufgefangen. Die Fraktion von 120 – 130° wurde mit dem höher übergehenden Anteil vereinigt und nochmals destilliert, wobei fast alles bei 120 – 140° Luftbadtemp. überging.

Die niedere Fraktion (Sdp. 100 – 120°) wurde in Methanol und Wasser gelöst und mit Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat das Semicarbazon dargestellt. Die schön kristallisierte Verbindung wurde aus Methanol und Wasser umgelöst. Der Schmelzpunkt lag bei 201 – 202°. Die Verbindung gab mit dem Semicarbazon des 3,4-Dimethoxy-6-äthylbenzaldehyds (XII) vom gleichen Schmelzpunkt im Gemisch keine Schmelzpunktserniedrigung.

$C_{12}H_{17}O_3N_3$ Ber. C 57,35, H 6,82.
Gef. C 57,31, H 6,91.

Die höhere Fraktion (120 – 140°) gab in methanolisch-wäßriger Lösung ebenfalls ein Semicarbazon, das nach Umlösen aus Methanol und Wasser bei 156 – 157° schmolz. Die Ausbeute an diesem Semicarbazon war 1,3 g.

$C_{19}H_{29}O_3N_3$ Ber. C 65,68, H 8,41, OCH_3 17,87.
Gef. C 65,91, H 8,53, OCH_3 17,81.

Spaltung des Semicarbazons vom Schmp. 156 – 157°.

0,2 g des Semicarbazons wurden in einer Lösung von 1 g Oxalsäure in 5 ccm Wasser 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit verdünnter Sodalösung versetzt und ausgeäthert. Die Ätherlösungen von mehreren Ausschüttelungen wurden vereinigt und nochmals mit Sodalösung gut durchgeschüttelt. Der mit NaCl getrocknete Äther hinterließ beim Verdampfen einen öligen Rückstand, der bei 130° Luftbadtemp. und 0,03 Torr destilliert wurde. Die Ausbeute an XIV oder XV betrug 0,12 g. Die Verbindung ließ sich leicht wieder in das Semicarbazon vom Schmp. 156 – 157° überführen.

Mikrohydrierung der Oxoverbindung (XIV oder XV):
$C_{18}H_{26}O_3$ (eine Doppelbindung): 14,7 mg Subst., 5 ccm Methanol, 5 mg Pd.
Ber. 1134 cmm H_2. Verbr. 1188 cmm H_2.

Der Wasserstoff wurde rasch aufgenommen, wobei nach der angegebenen Menge die Aufnahme zum Stillstand kam. Nun wurde vom Katalysator abfiltriert und die methylalkoholische Lösung mit der berechneten Menge Semicarbazidhydrochlorid und Na-acetat in wenig Wasser gelöst versetzt. Das so erhaltene Semicarbazon hatte Schmp. 156 – 158°. Die Verbindung gab mit dem Semicarbazon der ungesättigten Ausgangsverbindung vom Schmp. 156 – 157° (XIV oder XV) im Gemisch starke Schmelzpunktsdepression.

$C_{19}H_{31}O_3N_3$ Ber. C 65,30, H 8,94. Gef. C 65,36, H 9,2.

Oxydation der ungesättigten Oxoverbindung (XIV oder XV) mit $KMnO_4$.

0,2 g der durch Spaltung mit Oxalsäure aus dem Semicarbazon vom Schmp. 156 – 157° erhaltenen Verbindung (XIV oder XV) wurden in 150 ccm Aceton gelöst und mit $KMnO_4$ oxydiert. Dabei wurde die für drei Sauerstoffatome berechnete Menge in 150 ccm Aceton gelöst und von dieser Lösung 3 Portionen von je 50 ccm zu der ersten Lösung so zugegeben, daß immer erst Zugabe erfolgte, wenn Entfärbung eingetreten war. Die Oxydation dauerte bei 20° 2 Stunden. Das Aceton wurde nun unter Zusatz von Wasser abgedampft und der Braunstein durch schweflige Säure in Lösung gebracht. Das überschüssige SO_2 wurde im Vakuum vertrieben, die Lösung mit NaCl gesättigt und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde mit 1%iger KOH ausgeschüttelt, diese angesäuert und wieder extrahiert. Nach Verdampfen des getrockneten Äthers hinterblieb eine Verbindung, die bei 120 – 130° Luftbadtemp

und 0,01 Torr destilliert wurde. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung lag nach mehrmaligem Umlösen aus Äther und Petroläther bei 64 – 65°. Die Mischprobe mit 3,4-Dimethoxy-6-äthyl-hydrozimtsäure (XIII) gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

$C_{13}H_{18}O_4 = C_{11}H_{12}O_2 \cdot 2\,OCH_3$ Ber. C 65,51, H 7,62, OCH_3 26,05.
Gef. C 65,34, H 7,53, OCH_3 26,00.

Synthese der 3,4-Dimethoxy-6-äthyl-hydrozimtsäure (XIII).

3,4 g 3,4-Dimethoxy-6-äthyl-zimtsäure wurden in 20 ccm Eisessig aufgeschlämmt und mit 0,2 g Palladiummohr als Katalysator hydriert. $C_{13}H_{16}O_4$ (eine Doppelbindung). Ber. 321 ccm Wasserstoff, Verbr. 330 ccm. Der Eisessig wurde im Vakuum vertrieben und der Rückstand aus Äther und Petroläther umgelöst. Die Verbindung (XIII) hatte Schmp. 64 – 65°.

Ozonspaltung der Oxoverbindung (XIV oder XV).

0,12 g Subst. wurden, gelöst in 3 ccm Chloräthyl, unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung mit 200 ccm Sauerstoff, der 6% Ozon enthielt (1,3 Mole), behandelt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum ohne Erwärmen abgedampft, der Rückstand mit 15 ccm Wasser, 10 mg $AgNO_3$ und 0,1 g Zinkstaub durch ¼stündiges Kochen am Rückflußkühler zersetzt. Dann wurde, ohne die Apparatur zu öffnen, der Kühler zu einem absteigenden umgedreht und im Verlauf von 15 Minuten 10 ccm Wasser abdestilliert. Als Vorlage diente ein Kölbchen mit einer Lösung von 0,5 g Semicarbazidhydrochlorid und 0,5 g Natriumacetat, gelöst in 2 ccm Wasser. Nach eintägigem Stehen wurde die Lösung ausgeäthert, der Äther mit NaCl getrocknet und abgedampft. Der Rückstand wurde bei 0,03 Torr und 80 – 100° Luftbadtemp. sublimiert und aus Äther unter Druck umgelöst. Die so gewonnene Verbindung (14 mg) hatte Schmp. 142°. Sie ließ sich durch die Analyse und die Mischprobe mit dem Semicarbazon des Methyl-äthylketons identifizieren.

$C_5H_{11}ON_3$ Ber. C 46,49, H 8,59, N 32,54.
Gef. C 46,48, H 8,44, N 32,07.

Die freie Oberflächenenergie binärer Systeme als Funktion der zwischen den Molekeln wirkenden Kräfte.

Von **F. Kunze.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 5. Dez. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Dez. 1946.)

Ebenso wie die Oberflächenspannung reiner Flüssigkeiten ist auch diejenige von Lösungen oftmals untersucht worden. So zahlreich jedoch die darüber vorliegenden Untersuchungen sind, so selten findet man darunter solche, die bestrebt sind, einen tieferen Einblick in das Wesen der Lösungen und Mischungen zu gewinnen. Freilich mag dieser Verzicht in Anbetracht der Schwierigkeiten, die schon in der Theorie der Oberflächenspannung reiner Stoffe auftreten, verständlich erscheinen.

Man sah sich daher bei Aufstellung einer *Mischungsregel* mehr oder weniger auf reine Empirie angewiesen. Es ist dabei nicht uninteressant zu betrachten, wie durch mißverständliche Interpretation der einzelnen Größen einer solchen Gleichung eine brauchbare Beziehung in Mißkredit kommen kann. Schon 1831 hat *Poisson*[1] die Formel

$$\varrho\,(h + r/3) = c^2 f + 2c \cdot c' f_1 + c'^2 f_2$$

aufgestellt. Hier bedeuten: ϱ die Dichte der Mischung; h die Steighöhe in einer Kapillare vom Radius r; c und c' die molaren Volumkonzentrationen der beiden Komponenten; f und f_2 stellen die Anziehungskräfte in den reinen Stoffen, f_1 diejenigen in der Mischung dar. Da jedoch in dieser Formel nicht, wie es richtig gewesen wäre, die Molenbrüche, sondern die Konzentrationen und anstatt der freien Oberflächenenergie die Kohäsion gesetzt wurde, und zudem die Gleichung – dem Zuge der damaligen Zeit entsprechend – in erster Linie auf wäßrige Salzlösungen angewendet wurde, erschien die Formel zunächst wenig brauchbar. Dasselbe gilt von den Versuchen *Volkmanns*[2] und *Sutherlands*[3], die

[1] Nouvelle théorie de l'action capillaire. Paris 1831, S. 291 ff.
[2] Wied. Ann. Bd. **17**, S. 385 ff. (1882).
[3] Phil. Mag. 1894, Bd. 38, S. 188 u. Bd. 40, S. 477.

Gleichung in veränderter Form anzuwenden. Später wurden daher zur Darstellung der Kapillarität von Mischungen und Lösungen verschiedene andere Formeln, jedoch ohne nennenswerten Erfolg, herangezogen; so z. B. für die Oberflächenspannung α von *Rodenbeck* und *Volkmann*[4]:

$$\alpha = c_1 \alpha_1 + c_2 \alpha_2; \text{ oder}$$

von *Rother*[5]:

$$\alpha = \alpha_1 + (\alpha_2 - \alpha_1) \frac{\varrho - \varrho_1}{\varrho_2 - \varrho_1}; \text{ oder}$$

von *Whatmough*[6]:

$$\alpha = R\,(c_1 \alpha_1 + c_2 \alpha_2),$$

wo R eine für jeden Fall zu ermittelnde Konstante bedeutet. Alle diese Formeln sind mehr oder weniger empirisch und haben naturgemäß deshalb auch nur einen beschränkten Geltungsbereich. Am bekanntesten geworden ist die Formel von *Szyskowski*[7]:

$$\sigma - \sigma_0 = a \log (1 + bc)$$

(σ_0,σ Oberflächenspannung des Lösungsmittels bzw. der Lösung, c die molare Volumkonzentration der Lösung, a und b empirische Konstanten), weil sie für wäßrige Lösungen annähernd richtige Werte liefert und, trotzdem in ihr zwei empirisch zu ermittelnde Konstanten enthalten sind, verhältnismäßig bequem anzuwenden ist. Ausschlaggebend für ihre Verbreitung mag der Umstand geworden sein, daß *Langmuir*[8] sie mit der *Gibbs*chen Gleichung

$$\mathfrak{a} = -\frac{d\sigma}{dc} \cdot \frac{c}{RT} \qquad (\mathfrak{a} \text{ ist die Oberflächenkonzentration})$$

in Verbindung gebracht und gezeigt hat, wie daraus die Adsorptionsisotherme abgeleitet werden kann, wodurch sie theoretisch einigermaßen untermauert erscheint.

Wie schon gesagt, sind alle diese Formeln mehr oder weniger empirisch. Es soll daher im folgenden der Versuch unternommen werden, auf Grund einfacher modellmäßiger Vorstellungen zu einer integralen Beziehung zwischen freier Oberflächenenergie und Zusammensetzung der Lösung zu gelangen. Es wird sich hierbei zeigen, daß die so abgeleitete Gleichung formal mit der *Poisson*schen Gleichung übereinstimmt, dieselbe also von unserem Standpunkt aus als prinzipiell richtig gelten kann, wobei die namentlich in wäßrigen Lösungen gefundenen Abweichungen auf die dort herrschenden komplizierten Assoziationsverhältnisse zurückzuführen sind. Es wird ferner gezeigt werden, daß dort, wo wir imstande sind, die Assoziation in Rechnung zu setzen, unsere Gleichung durchaus befriedigende Ergebnisse liefert.

---

[4] Siehe *Weinstein*, Thermodynamik, Braunschweig 1903, Bd. II. S. 479.
[5] Ebenda.
[6] Z. physik. Chem. **39**, 129 ff. (1901).
[7] Z. physik. Chem. **64**, 385 (1908).
[8] J. Amer. chem. Soc. **39**, 1834 ff. (1917).

A. Aufstellung einer Gleichung für die molare freie Oberflächenenergie eines binären Systems.

Die Oberflächenspannung einer Mischung ist, wenn man von entropischen Einflüssen absieht, bedingt durch die Kraftwirkungen zwischen den Molekeln derselben. Sie kommt bekanntlich dadurch zustande, daß auf eine in der Oberfläche (gegen Luft oder Vakuum) befindliche Molekel Anziehungskräfte lediglich von seitwärts und unten, nicht aber von oben her einwirken. Daraus resultiert eine nach dem Innern der Flüssigkeit gerichtete Zugkraft, welche sich in dem Bestreben nach Verkleinerung der Oberfläche bemerkbar macht. Das gilt sowohl für reine Flüssigkeiten als auch für Lösungen, nur mit dem Unterschied, daß bei letzteren die auf eine in der Oberfläche befindliche Molekel wirkenden Kräfte von beiden Mischungspartnern herrühren.

Wir haben jedenfalls in einer binären Mischung grundsätzlich drei verschiedene Arten von Wechselwirkungen zu betrachten, nämlich: die zwischen den Molekeln des Lösungsmittels L, die zwischen denen des gelösten Stoffes G, jeweils nur auf ihresgleichen, sowie die zwischen L und G. Diese drei Wechselwirkungen seien mit $(L-L)$, $(G-G)$ und $(L-G)$ bezeichnet.

Hierbei soll zunächst vereinfachend angenommen werden, daß die gesamte Wechselwirkungsenergie $(L-G)$ – sowohl für eine von n-L-Molekeln umgebene G-Molekel als auch für eine von n-G-Molekeln umgebene L-Molekel – sich zusammensetzt aus dem n-fachen Betrag der Kraftwirkung zwischen einer G- und einer L-Molekel, also in beiden Fällen gleich sei. Weiters soll angenommen werden, daß die Molekeldurchmesser annähernd gleich groß sind, die mittlere Koordinationszahl also für alle Mischungsverhältnisse den gleichen Wert hat.

Es soll nun die molare freie Oberflächenenergie a an Stelle von σ, der Molenbruch x an Stelle der Konzentration c eingeführt werden. Diese Berechnungsweise hat gegenüber der meist üblichen Verwendung von σ und c (Mol/l) den Vorteil, daß die a-Kurven wesentlich anschaulicher werden und daß vor allem Art und Größe der Wechselwirkung zwischen den Molekülen deutlich gekennzeichnet wird. Doch soll darauf erst später eingegangen werden. Bekanntlich ist: $a = \sigma \cdot N^{1/3} \cdot V^{2/3}$.

Nach der einfachsten Mischungsregel könnte man zunächst erwarten, daß sich für ideale Mischungen die freie Oberflächenenergie eines binären Systems ausdrücken ließe durch:

$$a_{id}^{M} = x_L \, a^L + x_G \, a^G \tag{1}$$

Tatsächlich ist das jedoch durchaus nicht der Fall. Man kann aber Gleichung (1) formal beibehalten, wenn man die für die reinen Stoffe geltenden Werte a^L und a^G durch geeignet gewählte Partialgrößen, die hier mit a^* usw. bezeichnet sein sollen, ausdrückt. Man erhält so:

$$a^M = x_L \cdot a^{L*} + x_G \cdot a^{G*} \tag{2}$$

Es scheint zweckmäßig, an dieser Stelle einige allgemeine Worte über die Zerlegung von Mischungseigenschaften mit Hilfe von Partialwerten der Komponenten einzuschalten.

Wie erwähnt, könnte die einfachste Mischungsregel (1) überhaupt nur im Idealfall gelten. In allen anderen Fällen müssen sich alle denkbaren Partialwerte mehr oder weniger von den für reine Komponenten geltenden Werten unterscheiden. Die Thermodynamik definiert bekanntlich als „partiellen molaren Wert" der Eigenschaft g und des Bestandteils i in einer Mischung folgenden Differentialquotienten:

$$G_i = \frac{dg}{dn_i}$$

Zur Bestimmung partieller molarer Größen ist eine ganze Reihe rechnerischer und graphischer Methoden ausgearbeitet worden; als Differentialquotienten können sie positiv oder negativ sein.

Anders ist dies jedoch, wenn es sich um die Zerlegung einer Mischungseigenschaft, z. B. des Druckes, des Volums oder der Oberflächenspannung, in wahre „Anteile" handelt. Solche Anteilwerte können *nur positiv* sein als *Bruchteile* der Gesamtgröße.

Will man solche Anteilwerte ermitteln, so muß man in jedem speziellen Fall anders vorgehen. So ist z. B. beim Volum eine willkürfreie Definition des Anteilwertes eines einzelnen Bestandteils überhaupt unmöglich. Beim Druck kann man Anteilwerte als Partialdrucke mit auswählend durchlässigen Wänden wenigstens grundsätzlich direkt messen. Bei der Oberflächenspannung könnte man versuchen, die Anteilwerte auf Grund eines rechnerischen Ansatzes zu erhalten, usw.

Hier soll versucht werden, die Anteilwerte der freien Oberflächen*energie* a^M einer binären Mischung auf anschauliche Art aus Anteilwerten beider Komponenten abzuleiten. Hierzu betrachten wir den Vorgang der Oberflächenvergrößerung etwas genauer.

Wird die Oberfläche einer Flüssigkeit vergrößert, so muß auch hierbei in erster Linie deshalb Energie zugeführt werden, weil die dabei neu in die Oberfläche tretenden Molekeln von einem Teil ihrer Nachbarn entfernt werden müssen. Die Größe der hierfür aufzubringenden Arbeit hängt, wie leicht einzusehen ist, von der molekularen Zusammensetzung der Mischung und von den zwischen den einzelnen Molekeln wirkenden Kräften ab.

Denn wenn z. B. L-Molekeln, die im Inneren nur von ihresgleichen umgeben sind, an die Oberfläche gebracht werden, muß dafür pro Mol die Arbeit $a^L = \sigma_L \cdot N^{1/3} V_L^{2/3}$ geleistet werden. Befinden sie sich dagegen unter lauter G-Molekeln, also in unendlicher Verdünnung, so ist die – von a^L verschiedene – Arbeit a^{GL} aufzubringen, da es sich hier um die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Molekeln handelt. Sind die L-Molekeln schließlich im Inneren sowohl von L- als auch von G-Molekeln umgeben, wie das bei Lösungen von endlicher Konzentration immer der Fall ist, so werden sich – bei freier Vertauschbarkeit von L und G – die Anteilwerte der Oberflächenarbeit im Verhältnis der Molenbrüche aus a^L und a^{GL} zusammensetzen, d. h. es wird:

$$a^{L*} = x_L\, a^L + x_G\, a^{GL} \tag{3}$$

bzw.

$$a^{G*} = x_G\, a^G + x_L\, a^{GL} \tag{4}$$

Einfaches Einsetzen dieser Beträge in (2) ergibt den Ausdruck

$$a^M = x_L^2\, a^L + 2x_L\, x_G\, a^{GL} + x_G^2\, a^G \tag{5}^*$$

Für eine genaue Berechnung von a^M müßte man noch berücksichtigen, daß bei den meisten Mischungen die Konzentration an der Oberfläche von der im Inneren merklich verschieden ist. Man müßte sich also vorstellen, daß, nachdem als erster Schritt die Oberflächenvergrößerung auf obige Art vor sich gegangen ist, als zweiter Schritt eine spontane Anreicherung, d. h. Adsorption, des Stoffes mit der kleineren Oberflächenspannung an der Oberfläche eintritt.

Um die Brauchbarkeit von (5) abzuschätzen, soll berechnet werden, welche Arbeit bei dieser Adsorption umgesetzt wird, d. h. wenn sich die Konzentration an der Oberfläche von x_L in x_L', bzw. von x_G in x_G' ändert. Dabei bedeuten x_L' und x_G' die sich in der Oberfläche einstellenden Gleichgewichts-Molenbrüche.

Man denkt sich nun zweckmäßig diese Adsorption wiederum in zwei Schritte zerlegt. Zuerst werden $(x'-x)$ Mole G unter entsprechender Vergrößerung der Oberfläche in dieselbe gebracht; dann wird durch Entzug von L die Oberfläche solange verkleinert, bis sie wieder so groß wie zu Beginn ist.

Beim ersten Schritt wird der Betrag $(x'-x)\cdot 1/x \int_x^{x'} a^{G*}\cdot dx$ gewonnen, beim zweiten Schritt ist die Arbeit $(x'-x)\cdot 1/x \int_x^{x'} a^{L*}\cdot dx$ aufzuwenden, wenn beide Partner dasselbe Molvolumen besitzen. Ist das nicht der Fall, so ist der zweite Ausdruck mit $(V_G/V_L)^{2/3}$ zu multiplizieren, da ja durch G nicht eine entsprechende molare Menge, sondern nur soviel verdrängt wird, als nötig ist, um $(x'-x)$ Molen G Platz zu machen.

Die bei der Adsorption gewonnene Arbeit beträgt demnach, wenn man a^{G*} als Funktion von x_L schreibt, für die Beiträge a^* die Werte (3) und (4) einsetzt und zunächst gleiches Volumen beider Partner annimmt:

$$a^A = (x_L' - x_L)\cdot 1/x_L \int_{x_L}^{x_L'} a^{G*}\, dx_L - (x_L' - x_L)\cdot 1/x_L \int_{x_L}^{x_L'} a^{L*}\, dx_L =$$

$$= (x_L' - x_L)\,\frac{1}{x_L}\int_{x_L}^{x_L'} (a^G - x_L a^G + x_L a^{GL})\, dx_L - (x_L' - x_L)\, 1/x_L \int_{x_L}^{x_L'} (x_L a^L +$$

$$+ a^{GL} - x_L a^{GL})\, dx_L =$$

---

* Durch diesen Ausdruck sind rückwirkend auch die Größen der beiden partiellen molaren Größen $\delta\left[a^M\cdot(n_L+n_G)\right]:\delta\, n_L$ und $\delta\left[a^M\cdot(n_L+n_G)\right]:\delta\, n_G$ bestimmt.

$$= (x_L' - x_L)\,\frac{1}{x_L}\int_{x_L}^{x_L'}\left[(2a^{GL} - a^G - a^L)\,x_L + (a^G - a^{GL})\right] dx_L =$$

$$= \frac{1}{x_L}\,(x_L' - x_L)\left[\left(\frac{x_L'^{\,2}}{2} - \frac{x_L^{\,2}}{2}\right)\cdot(2a^{GL} - a^G - a^L) + (x_L' - x_L)\,(a^G - a^{GL})\right] =$$

$$= \frac{1}{x_L}\,(x_L' - x_L)^2\left[1/2\,(x_L' + x_L)\,(2a^{GL} - a^G - a^L) + (a^G - a^{GL})\right] \qquad \text{(I)}$$

Man ersieht sofort, daß der ganze Ausdruck klein wird, solange sich x_L' nicht sehr wesentlich von x_L unterscheidet, was noch an einem Beispiel gezeigt sei. In Tabelle 1 weist das System Nr. 16 Wasser-Tetrahydrofuran die stärkste Oberflächenaktivität auf. Die relative Verminderung von σ ist hier für $x_G = 0{,}9$, d. h. $x_2 = 0{,}1$ an Tetrahydrofuran am stärksten. Für diese Konzentration soll im folgenden die Adsorptionsarbeit berechnet werden. Es handelt sich für die Bestimmung der Differenz $(x' - x)$ zunächst darum, die angelagerte, das ist an der Oberfläche adsorbierte, Menge zu bestimmen. Für die Berechnung dieses „Überschusses" in konzentrierter Lösung ist nach *F. Seelich*[9] $\mathfrak{a} = -\dfrac{x_1 v_1 \cdot x_2}{(x_1 v_1 + x_2 v_2)\,RT}\left(\dfrac{d\sigma}{dx_2}\right)$ zu setzen. Nun ist (nach *K. L. Wolf*, Theoretische Chemie, Leipzig 1943, S. 642) $d\sigma/dx_2 = -60$ dyn/cm². Die Molvolumina sind $v_2 = 81{,}1$ cm³, $v_1 = 18$ cm³, die Molenbrüche sind wie gesagt $x_2 = 0{,}1$ und $x_1 = 0{,}9$. Daraus ergibt sich $\mathfrak{a}$ zu $1{,}64 \cdot 10^{-10}$ Mol/cm², das sind $0{,}994 \cdot 10^{14}$ Molekeln/cm². Nun sind in 1 cm³ einer Lösung von Tetrahydrofuran in Wasser mit $x_2 = 0{,}1$ eine Menge von $24{,}9 \cdot 10^{21}$ Molekeln enthalten, das wären ohne Berücksichtigung der Adsorption in 1 cm² Oberfläche $8{,}53 \cdot 10^{14}$ Molekeln; davon entfallen auf Tetrahydrofuran $0{,}853 \cdot 10^{14}$. Dazu kommen nun obige $0{,}994 \cdot 10^{14}$, das sind zusammen $1{,}847 \cdot 10^{14}$ Molekeln. Das entspricht einem Molenbruch $x_2 = 0{,}241$. Damit ist $(x_1' - x_1) = -0{,}141$. Setzen wir alle diese Werte in Gl. (I) ein, so erhalten wir (a^L, a^G und a^{GL} sind aus Tabelle 1 entnommen):

$$a^A = \frac{1}{0{\cdot}9}\,(0{,}0199)\,[1/2\,(1{,}46)\,(2 \cdot 0{,}65 - 4{,}22 - 4{,}38) \cdot 10^{10} + (4{,}22 - 0{,}66) \cdot 10^{10}] =$$

$$= -0{,}039 \cdot 10^{10}, \text{ das sind aber nur } 1{,}61\,\% \text{ des Wertes } a^M = 2{,}42 \cdot 10^{10} \text{ für } x_2 = 0{,}1.$$

Es ergibt sich daher Gl. (5) für die freie Oberflächenenergie der Mischung als praktisch immer anwendbare Näherungsgleichung, so daß mit ihr die eingangs gestellte Forderung nach einer integralen Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Konzentration erfüllt erscheint. Sie enthält außer den Molenbrüchen und den a-Werten der reinen Komponenten nur mehr die Größe a^{GL}: diese kann überdies in unabhängiger Weise, angenähert durch eine an den *Stefan*schen Satz anknüpfende Überlegung, aus Dampfdruck- und kalorischen Messungen bestimmt werden.

[9] Mit freundlicher Erlaubnis des Autors wurde diese Formel aus einer im Druck befindlichen Arbeit entnommen.

Bemerkenswerterweise ergibt sich, daß man bei der Darstellung der freien Oberflächenenergie vieler binärer Mischungen mit einem *konstanten* Wert für a^{GL} im gesamten Mischungsbereich auskommt (wenn auch gelegentlich bei einem der Partner wegen Assoziation eine Korrektur des Molenbruches vorgenommen werden muß). Daher genügt in den meisten Fällen die Ermittlung eines *einzigen Wertes* von a^M, um dann nach Gl. (5) den Gesamtverlauf der $a^M - x$-Kurve berechnen zu können.

Hierin liegt ein nicht unbeträchtlicher Vorteil gegenüber den bisher bekannten derartigen Gleichungen.

B. Überprüfung der Gleichung (5) an praktischen Versuchsdaten.

Die zwischen den Molekeln einer Lösung wirkenden Kräfte setzen sich zusammen aus: 1. Dispersions-, 2. Dipol- und 3. Induktionskräften. Letztere sind in der Regel klein gegen die ersten beiden und sollen hier vernachlässigt werden. Von den beiden ersten sind die *Dispersions*kräfte charakteristischerweise weitestgehend *additiv*, d. h. die Kraft $(g-l)$ zwischen zwei Molekeln G und L ist unabhängig davon, ob sich andere Molekeln in der Umgebung befinden. Gerade diese Annahme war eine Voraussetzung bei der Ableitung von Gl. (3) und (4). Handelt es sich also bei der Wechselwirkung nur um Dispersionskräfte, werden (3) und (4), und damit auch (5) eine praktisch immer ausreichende Näherung darstellen. Anders ist es bei Dipolkräften, bei welchen in der Regel eine mehr oder weniger starke Absättigung eintritt. Betrachten wir zunächst eine Lösung, bei der lediglich die L-Molekeln ein größeres Dipolmoment besitzen sollen. Die Molekeln des reinen Stoffes L üben daher aufeinander außer Dispersions- noch Dipolkräfte aus. Letztere ändern sich mehr oder weniger, wenn man G-Molekeln in L einbringt. Dadurch tritt aber eine gewisse Änderung von a^L in Gl. (3) ein, welche daher in die Form

$$a^{L*} = x_L a^{L'} + x_G a^{GL} \tag{3a}$$

übergeht, worin $a^{L'}$ jetzt eine mit x veränderliche Größe ist; im Grenzbereich $x_L \overset{\sim}{=} 1$ ist a^L allerdings noch praktisch konstant, dort kann also (3) ohne erheblichen Fehler benützt werden. Bei kleineren x_L wird die Variabilität von $a^{L'}$ stärker, dafür nimmt aber laut (5) der erste Beitrag zu a^M mit dem Quadrat von x_L ab, so daß auch hier Gl. (5) angenähert gültig bleiben wird. Das wird am ehesten der Fall sein, wenn es sich um schwächere Dipole handelt, oder wenn durch die Gestalt oder die Größe der Dipolmolekeln eine allzu enge Aneinanderlagerung der Molekeln nicht möglich ist.

Eine weitere Voraussetzung von Gl. (5) war, daß die mittlere Koordinationszahl von L in G die gleiche wie von G in L sein muß. Denn die Vereinigung von (2), (3) und (4) zu (5) ist nur dann möglich, wenn die auf eine von lauter L-Molekeln umgebene G-Molekel wirkenden

Kräfte gleich denen sind, die auf eine von lauter G-Molekeln umgebene L-Molekel einwirken, mit anderen Worten, wenn

$$\lim_{x_G \to 1} a^{L*} = \lim_{x_G \to 0} a^{G*} = a^{GL} \tag{6}$$

Diese Beziehung kann nur dann gelten, wenn die mittleren Koordinationszahlen in beiden Fällen gleich sind, was aber wiederum annähernd gleichen Molekeldurchmesser voraussetzt. Ein gewisser Spielraum wird jedoch sicher erhalten bleiben. Denn wie geometrische Überlegungen im einfachsten Falle der Kugelpackungen zeigen, kann man das Radienverhältnis innerhalb gewisser Grenzen variieren, ohne daß eine größere Änderung der Koordinationszahl erfolgen müßte.

Der Radienquotient liegt bei den in Tab. 1 wiedergegebenen Systemen im allgemeinen zwischen 0,9 und 1,0, ist jedoch bei einigen wesentlich kleiner, z. B. bei Hexan in Methanol und Äthanol sowie bei Wasser in Dioxan und Tetrahydrofuran. Nun sind in diesen Paaren gerade die Flüssigkeiten mit dem kleinern Molekül merklich assoziiert, so daß also vielleicht für die Berechnung des R.-Qu. ein größeres Molvolumen anzunehmen ist, wodurch sich der R.-Qu. dem Wert 1 nähern würde. Die bei hexagonal dichtester Packung gleich großer Kugeln geltende Koordinationszahl 12 stellt wohl das mögliche Maximum dar; diese Anordnung würde bis zu einem R.-Qu. von 0,9 erhalten bleiben, bei kleinerem R.-Qu. müßte die K.-Z. sinken. Der Umstand, daß Gl. (5) für die Systeme mit R.-Qu. kleiner als 0,9 aber ebenso gilt wie für die übrigen, könnte darauf hindeuten, daß im Mittel bei allen Systemen eine niedrigere K.-Z. als 12 vorliegt. Speziell die K.-Z. 8 könnte z. B. bis zu einem R.-Qu. von 0,74 erhalten bleiben.

Tabelle 1.

1. System: Hexan-Cyclohexan.

$\sigma_G = 19{,}52$ $\quad a^G = 4{,}232 \cdot 10^{10} erg$ $\quad V_G = 130{,}5$ $\quad V^{2/3} = 25{,}73$
$\sigma_L = 24{,}72$ $\quad a^L = 4{,}728 \cdot 10^{10} erg$ $\quad V_L = 107{,}9$ $\quad V^{2/3} = 22{,}66$

x_G	σ_M	$V^{2/3}$	a^M	a^{GL}	σ_{ber}
0,10	23,90	22,96	4,633	4,23	23,92
0,25	22,85	23,45	4,525	4,27	22,73
0,50	21,50	24,22	4,399	4,32	21,30
0,75	20,30	24,93	4,275	4,26	20,38
0,90	19,60	25,42	4,215	4,14	19,67

Mittelwert $a^{GL} = 4{,}24 \cdot 10^{10} erg$.

2. System: Hexan-Benzol.

$\sigma_G = 19{,}52$ $\quad a^G = 4{,}232 \cdot 10^{10} erg$ $\quad V_G = 130{,}5$ $\quad V^{2/3} = 25{,}73$
$\sigma_L = 28{,}62$ $\quad a^L = 4{,}815 \cdot 10^{10} erg$ $\quad V_L = 88{,}9$ $\quad V^{2/3} = 19{,}92$

x_G	σ_M	$V^{2/3}$	a^M	a^{GL}	σ_{ber}
0,10	26,23	20,50	4,545	3,35	26,70
0,25	24,21	21,36	4,370	3,73	24,40
0,50	21,97	22,83	4,240	3,96	21,70
0,75	20,54	24,16	4,193	4,03	20,13
0,90	19,73	25,12	4,188	3,96	19,62

Mittelwert $a^{GL} = 3{,}81 \cdot 10^{10} erg$.

3. System: Cyclohexan-Benzol.

$\sigma_G = 24{,}72$ $a^G = 4{,}728 \cdot 10^{10} erg$ $V_G = 107{,}9$ $V^{2/3} = 22{,}66$
$\sigma_L = 28{,}62$ $a^L = 4{,}815 \cdot 10^{10} erg$ $V_L = 88{,}9$ $V^{2/3} = 19{,}92$

x_G	σ_M	$V^{2/3}$	a^M	a^{GL}	σ_{ber}
0,10	27,65	20,20	4,721	4,31	27,82
0,25	26,50	20,60	4,612	4,28	26,72
0,50	25,47	21,29	4,583	4,40	25,65
0,75	24,91	21,87	4,603	4,39	25,05
0,90	24,80	22,39	4,693	4,53	24,78

Mittelwert $a^{GL} = 4{,}38 \cdot 10^{10} erg$.

4. System: Tetrachlorkohlenstoff-Benzol.

$\sigma_G = 28{,}03$ $a^G = 4{,}970 \cdot 10^{10} erg$ $V_G = 95{,}3$ $V^{2/3} = 21{,}01$
$\sigma_L = 28{,}62$ $a^L = 4{,}815 \cdot 10^{10} erg$ $V_L = 88{,}9$ $V^{2/3} = 19{,}92$

x_G	σ_M	$V^{2/3}$	a^M	a^{GL}	σ_{ber}
0,10	28,50	20,03	4.825	4,86	28,52
0,25	28.36	20,19	4,840	4,87	28,42
0,50	28,23	20,47	4,885	4,88	28,24
0,75	28,14	20,74	4,935	4,92	28,10
0,90	28,06	20,90	4,956	4,90	28,03

Mittelwert $a^{GL} = 4{,}88 \cdot 10^{10} erg$.

5. System: Hexan-Methanol (Werte $x = 0{,}25$ bis $x = 0{,}90$ extrapoliert.)

$\sigma_G = 18{,}52$ $a^G = 4{,}027 \cdot 10^{10} erg$ $V_G = 130{,}5$ $V^{2/3} = 25{,}73$
$\sigma_L = 22{,}31$ $a^L = 2{,}219 \cdot 10^{10} erg$ $V_L = 40{,}4$ $V^{2/3} = 11{,}77$

x_G	σ_M	$V^{2/3}$	a^M	a^{GL}	x_{ber}	a^{GL}_{ber}	σ_{ber}
0,10	19,46	13,46	2,212	2,09	0,182	2,00	19,94
(0,25)	(18,60)	(15,82)	(2,487)	(2,63)	(0,400)	(2,17)	(18,64)
(0,50)	(18,58)	(19,40)	(3,047)	(2,98)	(0,667)	(2,22)	(18,34)
(0,75)	(18,56)	(22,67)	(3,554)	(3,06)	(0,857)	(2,24)	(18,48)
(0,90)	(18,54)	(24,53)	(3,843)	(3,11)	(0,947)	(2,31)	(18,51)

Mittelwert $a^{GL}_{ber} = 2{,}19 \cdot 10^{10} erg$. Wirksame Assoziationszahl = 2.

6. System: Hexan-Äthanol.

$\sigma_G = 18{,}52$ $a^G = 4{,}027 \cdot 10^{10} erg$ $V_G = 130{,}5$ $V^{2/3} = 25{,}73$
$\sigma_L = 22{,}08$ $a^L = 2{,}826 \cdot 10^{10} erg$ $V_L = 58{,}3$ $V^{2/3} = 15{,}10$

x_G	σ_M	$V^{2/3}$	a^M	a^{GL}	x_{ber}	a^{GL}_{ber}	σ_{ber}
0,10	20,67	16,24	2,837	2,83	0,182	2,74	20,53
0,25	19,46	17,99	2,958	2,98	0,400	2,71	19,36
0,50	18,71	20,73	3,277	3,13	0,667	2,65	18,74
0,75	18,60	23,30	3,664	3,26	0,857	2,65	18,64
0,90	18,54	24,77	3,882	3,27	0,947	2,62	18,57

Mittelwert $a^{GL}_{ber} = 2{,}67 \cdot 10^{10} erg$. Wirksame Assoziationszahl = 2.

7. System: Hexan-Butanol.

$\sigma_G = 18{,}52$ $a^G = 4{,}027 \cdot 10^{10} erg$ $V_G = 130{,}5$ $V^{2/3} = 25{,}73$
$\sigma_L = 24{,}20$ $a^L = 4{,}150 \cdot 10^{10} erg$ $V_L = 91{,}4$ $V^{2/3} = 20{,}29$

x	σ_M	$V^{2/3}$	a^M	a^{GL}	σ_{ber}
0,10	23,00	20,86	4,060	3,66	22,98
0,25	21,48	21,71	3,938	3,63	21,47
0,50	19,73	23,09	3,850	3,60	19,80
0,75	18,93	24,06	3,848	3,54	19,07
0,90	18,62	25,20	3,964	3,65	18,46

Mittelwert $a^{GL} = 3{,}62 \cdot 10^{10} erg$.

8. System: Hexan-Hexanol.

$\sigma_G = 18{,}52$ $a^G = 4{,}027 \cdot 10^{10} erg$ $V_G = 130{,}5$ $V^{2/3} = 25{,}73$
$\sigma_L = 26{,}15$ $a^L = 5{,}506 \cdot 10^{10} erg$ $V_L = 124{,}4$ $V^{2/3} = 24{,}92$

x	σ_M	$V^{2/3}$	a^M	a^{GL}	σ_{ber}
0,10	25,27	25,01	5,330	4,59	25,10
0,25	23,91	25,12	5,071	4,59	23,68
0,50	21,28	25,33	4,555	4,35	21,66
0,75	19,45	25,53	4,190	4,22	19,88
0,90	18,80	25,65	4,073	4,17	19,05

Mittelwert $a^{GL} = 4{,}48 \cdot 10^{10} erg$.

9. System: Äthanol-Tetrachlorkohlenstoff.

$\sigma_G = 22.04$ $a^G = 2{,}826 \cdot 10^{10} erg$ $V_G = 58{,}27$ $V^{2/3} = 15{,}10$
$\sigma_L = 28{,}03$ $a^L = 4{,}970 \cdot 10^{10} erg$ $V_L = 96{,}30$ $V^{2/3} = 21{,}01$

x	σ_M	$V^{2/3}$	a^M	a^{GL}	σ_{ber}
0,10	27,33	20,43	4,718	3,91	27,57
0,25	26,49	19,60	4,390	3,79	26,82
0,50	25,36	18,14	3,887	3,87	25,50
0,75	24,19	16,62	3,396	3,99	24,00
0,90	23,15	15,18	3,069	4,05	22,97

Mittelwert $a^{GL} = 3{,}92 \cdot 10^{10} erg$.

10. System: Äthanol-Benzol.

$\sigma_G = 22{,}08$ $a^G = 2{,}826 \cdot 10^{10} erg$ $V_G = 58{,}3$ $V^{2/3} = 15{,}10$
$\sigma_L = 28{,}62$ $a^L = 4{,}815 \cdot 10^{10} erg$ $V_L = 88{,}9$ $V^{2/3} = 19{,}92$

x	σ_M	$V^{2/3}$	a^M	a^{GL}	σ_{ber}
0,10	27,84	19,46	4,577	3,59	27,87
0,25	26,79	18,77	4,248	3,64	26,78
0,50	25,30	17,56	3,755	3,70	25,17
0,75	23,72	16,32	3,270	3,69	23,58
0,90	22,62	15,55	2,974	3,53	22,75

Mittelwert $a^{GL} = 3{,}63 \cdot 10^{10} erg$.

11. System: Butanol-Benzol.

$\sigma_G = 24{,}30$ $a^G = 4{,}169 \cdot 10^{10} erg$ $V_G = 91{,}37$ $V^{2/3} = 20{,}29$
$\sigma_L = 28{,}82$ $a^L = 4{,}815 \cdot 10^{10} erg$ $V_L = 88{,}90$ $V^{2/3} = 19{,}92$

x	σ_M	$V^{2/3}$	a^M	a^{GL}	σ_{ber}
0,10	28,00	19,96	4,725	4,35	28,09
0,25	27,25	20,02	4,608	4,37	27,25
0,50	26,00	20,10	4,417	4,35	26,10
0,75	25,11	20,21	4,286	4,37	25,11
0,90	24,60	20,27	4,222	4,40	24,55

Mittelwert $a^{GL} = 4{,}37 \cdot 10^{10} erg$.

12. System: Hexanol-Benzol.

$\sigma_G = 26{,}25$ $a^G = 5{,}528 \cdot 10^{10} erg$ $V_G = 124{,}4$ $V^{2/3} = 24{,}92$
$\sigma_L = 28{,}62$ $a^L = 4{,}815 \cdot 10^{10} erg$ $V_L = 88{,}9$ $V^{2/3} = 19{,}92$

x	σ_M	$V^{2/3}$	a^M	a^{GL}	σ_{ber}
0,10	28,05	20,45	4,845	4,98	28,10
0,25	27,52	21,23	4,932	5,02	27,46
0,50	26,70	22,49	5,074	4,98	26,77
0,75	26,40	23,73	5,290	5,03	26,36
0,90	26,30	24,44	5,430	5,01	26,27

Mittelwert $a^{GL} = 5{,}00 \cdot 10^{10} erg$.

13. System: Wasser-Dioxan.

$\sigma_G = 72{,}60$ $a^G = 4{,}22 \cdot 10^{10} erg$ $V_G = 18{,}02$ $V^{2/3} = 6{,}87$
$\sigma_L = 35{,}42$ $a^L = 5{,}45 \cdot 10^{10} erg$ $V_L = 85{,}30$ $V^{2/3} = 19{,}38$

x	σ_M	a^M	a^{GL}	x_{ber}	a^{GL}_{ber}	a^M_{ber}	σ_{ber}
0,10	33,85	5,25	4,33	0,027	1,65	5,26	33,95
0,25	34,60	4,90	4,10	0,077	1,62	4,94	34,86
0,50	35,65	4,18	3,51	0,200	1,65	4,19	35,76
0,75	38,62	3,48	2,04	0,375	1,63	3,51	38,90
0,90	45,94	3,30	0,95	0,692	1,78	3,24	45,12

Mittelwert $a^{GL} = 1{,}68 \cdot 10^{10} erg$. Wirksame Assoziationszahl = 4.

14. System: Benzol-Chlorex.

$\sigma_G = 28{,}78$ $a^G = 4{,}85 \cdot 10^{10} crg$ $V_G = 89{,}1$ $V^{2/3} = 19{,}95$
$\sigma_L = 38{,}00$ $a^L = 7{,}69 \cdot 10^{10} erg$ $V_L = 117{,}2$ $V^{2/3} = 23{,}95$

x	σ_M	a^M	a^{GL}	σ_{ber}
0,083	37,05	7,37	5,97	37,02
0,167	36,16	7,12	5,91	36,20
0,314	34,62	6,64	5,92	34,65
0,406	33,78	6,38	5,94	33,78
0,664	31,37	5,66	5,94	31,37
0,790	30,35	5,34	5,94	30,35
0,871	29,79	5,16	5,99	29,70

Mittelwert $a^{GL} = 5{,}94 \cdot 10^{10} erg$.

15. System: n-Propylbenzol-Chlorex.

$\sigma_G = 28{,}82$ $a^G = 6{,}54 \cdot 10^{10} erg$ $V_G = 139{,}4$ $V^{2/3} = 26{,}89$
$\sigma_L = 38{,}00$ $a^L = 7{,}69 \cdot 10^{10} erg$ $V_L = 117{,}2$ $V^{2/3} = 23{,}95$

x	σ_M	a^M	a^{GL}	σ_{ber}
0,119	35,56	7,30	6,02	35,95
0,222	34,24	7,12	6,17	34,43
0,465	31,76	6,80	6,40	31,60
0,684	30,12	6,61	6,40	29,92
0,905	29,24	6,57	6,66	29,00

Mittelwert $a^{GL} = 6{,}33 \cdot 10^{10} erg$.

16. System: Wasser-Tetrahydrofuran.

$\sigma_G = 72{,}60$ $a^G = 4{,}22 \cdot 10^{10} erg$ $V_G = 18{,}02$ $V^{2/3} = 6{,}87$
$\sigma_L = 27{,}64$ $a^L = 4{,}38 \cdot 10^{10} erg$ $V_L = 81{,}10$ $V^{2/3} = 18{,}74$

x_G	σ_M	a^M	a^{GL}	x_{ber}	a^{GL}_{bev}	a^M_{ber}	σ_{ber}
0,10	28,10	4,22	3,52	0,022	0,60	4,23	28,17
0,25	28,65	3,93	3,19	0,063	0.57	3,94	28,72
0,50	29,17	3,33	2,42	0,167	0,62	3,35	29,34
0,75	30,64	2,71	0,12	0,375	0,87	2,61	29,52
0,90	34,11	2,42	(− 5,78)	0,643	(0,16)	(2,60)*	(36,62)

Mittelwert $a^{GL} = 0{,}66 \cdot 10^{10} erg$. Wirksame Assoziationszahl = 5.

17. System: Cyclohexan-Nitrobenzol.

$\sigma_G = 24{,}72$ $a^G = 4{,}73 \cdot 10^{10} erg$ $V_G = 107{,}9$ $V^{2/3} = 22{,}66$
$\sigma_L = 44{,}04$ $a^L = 8{,}05 \cdot 10^{10} erg$ $V_L = 100{,}6$ $V^{2/3} = 21{,}63$

x_G	σ_M	a^M	a^{GL}	x_{ber}	a^{GL}_{ber}	σ_{ber}	Assoz.-Zahl
0,10	36,60	6,72	0,81	0,357	6,08	36,35	5
0,25	31,02	5,74	2,47	0,625	5,97	31,07	5
0,50	27,60	5,17	4,00	0,800	5,89	27,79	4
0,75	26,38	4,99	5,19	0,857	6,00	26,38	2
0,90	25,79	4,92	6,06	0,900	6,06	25,73	1

Mittelwert $a^{GL} = 6{,}00 \cdot 10^{10} erg$.

In der Tabelle 1 sind die 16 untersuchten Systeme nach steigendem Dipolcharakter geordnet. Die Meßdaten sind fast ausnahmslos von *K. L. Wolf* und Mitarbeitern[10] entnommen. Lediglich die Werte für die im I. Chemischen Universitätslaboratorium gemessenen Systeme Benzol-Chlorex und n-Propylbenzol-Chlorex wurden in liebenswürdiger Weise von Herrn Dr. *H. Tschamler* zur Verfügung gestellt.

---

* Hier wäre sichtlich ein *kleinerer* x_{ber}-Wert entsprechend einer *höheren* Assoziationszahl zu setzen.

[10] l. c. S. 499 ff. und S. 642.

Das Molvolumen aller Mischungen kann genügend genau nach der Mischungsregel aus den Molvolumen der beiden Komponenten errechnet werden.

In Tabelle 1 sind die gemessenen σ den nach *Gl* (5) unter Verwendung des Mittelwertes $\bar{a}^{GL}$ errechneten gegenübergestellt. Die Differenzen liegen im allgemeinen unterhalb der Fehlergrenze bei der Bestimmung von Oberflächenspannungen.

Größere Abweichungen treten auf in den Systemen Methanol-Hexan [11], Äthanol-Hexan, Wasser-Dioxan und Wasser-Tetrahydrofuran sowie Cyclohexan-Nitrobenzol. Bei allen diesen Mischungen, die jeweils eine Komponente mit stark ausgeprägtem Dipolcharakter enthalten, zeigen die a^{GL}-Werte einen ausgesprochenen Gang. Es wurde daher eine Durchrechnung versucht unter der Annahme, daß die Dipolmolekeln zu Assoziationskomplexen zusammentreten. Da hier jedoch keine stöchiometrischen Übermolekeln vorliegen dürften, kann es sich hierbei nur um die Ermittlung einer „wirksamen Assoziationszahl" handeln, ohne Gewähr dafür, daß diese Zahlen dieselben sind wie andere, etwa nach kryoskopischen Methoden ermittelten Werte. Darauf deutet auch der Umstand hin, daß z. B. beim System Butanol-Hexan keine Assoziation in Rechnung gesetzt zu werden braucht, obwohl auch hier von vornherein eine Neigung dazu angenommen werden muß. Offenbar spielt auch hier das Verhältnis von Dipolmoment zur Molekellänge eine entscheidende Rolle [12]. Kleine Dipolmolekeln können sich ja viel enger aneinanderlagern als größere. Dadurch überwiegen aber die Dipolkräfte stark die Dispersionskräfte. Bei den erwähnten Systemen handelt es sich tatsächlich (mit Ausnahme von Nitrobenzol-Cyclohexan, wo aber Nitrobenzol ein besonders großes Dipolmoment besitzt, welches unter allen Umständen zur Auswirkung kommt) um solche, bei denen die Dipolträger ein kleines Molvolum besitzen. Nimmt dieses zu, z. B. vom Äthanol zum Butanol, so verliert die Dipolassoziation ihren Einfluß auf die Oberflächenspannung.

Überraschenderweise kann man in den meisten Fällen im ganzen untersuchten Konzentrationsbereich von $x = 0{,}1 - 0{,}9$ mit derselben Assoziationszahl arbeiten. Ob das nun bedeutet, daß sich die Assoziation tatsächlich nicht ändert, zumindest die für die Berechnung der Wechselwirkungsarbeit wichtige Assoziation der ersten Molekeln, mag in Anbetracht der geringen Kenntnisse, die wir von diesen komplizierten Verhältnissen haben, vorläufig dahingestellt sein. Namentlich bei den wäßrigen Systemen wird die mittels einer einheitlichen Assoziationszahl ermittelte Wechselwirkungsarbeit a^{GL} mehr oder weniger den Charakter einer Rechengröße besitzen.

Die wirksame Assoziationszahl beträgt bei den Systemen Hexan-Methanol und Hexan-Äthanol 2, bei den wäßrigen Systemen 4 und 5. Man könnte leicht eine noch bessere Übereinstimmung zwischen $\sigma_{exp.}$ und

[11] In diesem System tritt bei $x_G = 0{,}1$ Entmischung ein. Da hier σ bereits fast auf den Wert des Hexans gesunken ist, läßt sich die Kurve bis $x_G = 1{,}0$ leicht extrapolieren.

[12] Vgl. *L. Ebert*, Z. physikal. Ch. **113**, 1 (1924).

σ_{ber} erzielen, wenn an Stelle der ganzen gebrochene Zahlen eingesetzt würden. Es genügt uns jedoch, zu zeigen, daß unter Berücksichtigung der Assoziation die Gl. (5) auch bei typischen Dipolsubstanzen gilt. Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse beim System Nitrobenzol-Cyclohexan. Um hier konstante a^{GL}-Werte zu bekommen, muß man annehmen, daß die Assoziationszahl allmählich zunimmt und erst bei größeren Werten ($x = 0{,}40$) konstant bleibt. Diese Annahme deckt sich jedoch mit den meisten Messungen von Assoziationszahlen, welche stets bei kleinen Konzentrationen stark anwachsen, sodann aber zumindest nur mehr langsam ansteigen. Dementsprechend steigt auch im System Nitrobenzol-Cyclohexan die Assoziationszahl von 1 auf 5, welcher Wert bei einem Molenbruch von ca. 0,40 erreicht wird.

Auffällig ist, daß auch im System Äthanol-Benzol keine Assoziation in Rechnung gesetzt zu werden braucht. Das kann natürlich nicht heißen, daß eine solche hier nicht vorhanden ist; sie scheint nur auf die Oberflächenspannung keinen merklichen Einfluß zu besitzen.

Zusammenfassung.

Die freien molaren Oberflächenenergien binärer Systeme a^M werden durch Anteilwerte der Mischungskomponenten ausgedrückt. Diese Anteilwerte setzen sich proportional den Molenbrüchen aus den a-Werten der reinen Komponenten und einem Wechselwirkungsglied a^{GL} zusammen. Die Formel für a^M, bzw. σ^M enthält daher außer den Molenbrüchen und a-Werten der reinen Komponenten nur die Größe a^{GL}.

Diese Gleichung ermöglicht es daher, mit Hilfe einer *einzigen* Messung bei beliebiger Konzentration den Gesamtverlauf der freien Oberflächenenergie bei allen Konzentrationen zu berechnen. Die Gleichung ist auch bei Dipolstoffen, welche in Lösung assoziiert sind, anwendbar. Die Dipolassoziation wirkt sich nur dann aus, wenn die betreffende Molekel klein oder das Moment besonders groß ist. In diesem Falle kann unter Annahme einer empirisch zu ermittelnden „wirksamen Assoziationszahl" eine Korrektur der Molenbrüche vorgenommen werden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. *L. Ebert* für sein förderndes Interesse sowie zahlreiche Diskussionen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Über das Bauprinzip der Seitenketten der Ligninsulfosäuren. I.

(Hydrolyseversuche an Modellsubstanzen.)

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien, Organische Abteilung und Abteilung für Chemie des Holzes.

Von **K. Kratzl** und **I. Khautz.**

(Eingelangt am 12. Dez. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Dez. 1946.)

Die Forschung über die Konstitution der Ligninsulfosäure hat bisher nur über die Kernstruktur exakte Ergebnisse gezeigt. Man hat nämlich durch oxydativen Abbau[1] gegen 20% Vanillin isolieren können. Über die Struktur in der Seitenkette ist man über Vermutungen nicht hinausgekommen. *H. Hibbert*[2] isolierte durch alkalische Hydrolyse der Ligninsulfosäure Vanillin und Acetovanillon sowie aus methylierter Ligninsulfosäure Veratrumaldehyd. Er brachte damit den Beweis, daß die Ligninsulfosäure eine freie p-ständige Phenolgruppe besitzt. Er vermutet, daß in der Seitenkette unter Abspaltung der Sulfogruppe und Austausch gegen Hydroxyl ein *Aldol* entsteht, das sich reversibel in seine Carbonylkomponenten spaltet.

Später isolierte er aus dem Holz durch Äthanolyse das α-Oxypropioguajacon, welches ein *Acyloin* zwischen Vanillin und Acetaldehyd darstellt[3]. Weiters wurde schon lange vorher von *P. Klason*[4] als Baustein des Lignins der Koniferylalkohol, also ein Körper mit *isolierter* Doppelbindung in Betracht gezogen. Auch nach den Formelbildern *K. Freuden-*

---

[1] *K. Freudenberg, W. Lautsch* und *K. Engler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 167 (1940).

[2] *G. H. Tomlinson* und *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 345, 348 (1936). – *H. Hibbert, L. K. Buckland* und *G. H. Tomlinson*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 597 (1937). – *F. Leger* und *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 565 (1938).

[3] *A. B. Cramer, M. J. Hunter* und *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 509 (1939). – *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 725 (1939).

[4] *P. Klason*, Archiv för Kemi. min. och. geol. **3**, 1 – 20 (1908); Chem. Zbl. **1908 II**, 1302; Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 448 (1922); **56**, 300 (1923); **58**, 325 (1925); **65**, 625 (1932). Cellulosechemie **10**, 113 (1932).

bergs[5] wären die ersteren zwei Typen (Aldol und Acyloin) in Betracht zu ziehen.

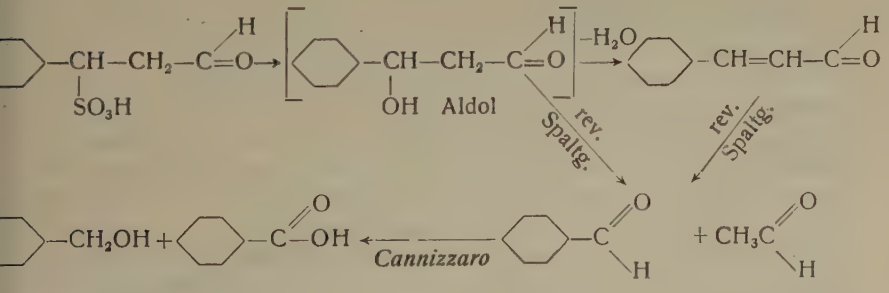
Die Bildung von Veratrumaldehyd bei alkalischer Hydrolyse von methylierter Ligninsulfosäure fordert, daß die Anordnung der funktionellen Gruppen in der Seitenkette auch allein für die Aufspaltbarkeit der Aldehydgruppe verantwortlich ist[6] und nicht wie im Falle der Oxydation die p-ständige Phenolgruppe von ausschlaggebender Bedeutung ist. Ligninsulfosäuren geben, wenn auch in geringerer Ausbeute bei der Behandlung mit Alkali allein, ohne Druck und ohne Zusatz von oxydierendem Nitrobenzol Vanillin.

Es gibt also offenbar zwei sich im Prinzip unterscheidende Typen bei der alkalischen Behandlung. Damit ist ein Weg gegeben, eine feinere Unterscheidung treffen zu können, denn man kann bei den Modellsubstanzen[7] jetzt jene aussuchen, die in vermutlich gleicher Reaktionsweise wie die Ligninsulfosäuren sowohl beim oxydativen Abbau als auch bei der Hydrolyse Vanillin ergeben.

Tatsächlich gibt eine große Zahl von Modellsubstanzen bei der Druckoxydation auf jeden Fall Vanillin, bei der Hydrolyse aber nicht.

Deshalb wurden die nach den bisherigen Forschungen in Betracht kommenden Typen (Aldol-, Acylointypus sowie Doppelbindungen) jetzt besonders in bezug auf ihr Reaktionsvermögen gegen hydrolysierendes Alkali allein unter Ausschluß von Sauerstoff untersucht. Die Oxydation dieser Verbindungen wurde schon früher beschrieben[6].

Die Versuchsergebnisse der folgenden Hydrolysen der einzelnen Gruppen sind in Tabellen zusammengefaßt. Die Spaltung der Zimtaldehydhydrosulfosäure z. B. verläuft folgendermaßen:



[5] *K. Freudenberg, M. Meister* und *E. Flickinger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 500 (1937).

[6] *A. v. Wacek* und *K. Kratzl*, Cellulosechemie **20**, 108 (1942); Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 981, 1209 (1943).

[7] *A. v. Wacek, K. Kratzl* und *A. v. Bézard*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1348 (1942). – *K. Kratzl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 895 (1943). – *A. v. Wacek*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 85 (1944). – *K. Kratzl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 717 (1944). – *K. Kratzl* und *H. Däubner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 516 (1944). – *K. Kratzl, H. Däubner* und *U. Siegens*, Mh. Chem. **77**, 146 (1947).

Aldoltypus (Tabelle 1).

Als erste Substanz wurde die Zimtaldehydhydrosulfosäure (Nr. 1) wie beschrieben hydrolysiert. Dabei wurden etwa 10,8% Benzylalkohol und gegen 20% Benzoesäure erhalten (*Cannizzaro*). Die Sulfosäure spaltet somit bei der Alkalibehandlung Sulfit ab und geht in den Zimtaldehyd über. Auch dieser (Nr. 2) gibt bei diesen Bedingungen große Mengen Benzylalkohol und Benzoesäure. Zimtaldehyd lagert 1 Mol Wasser an und geht in das unbeständige Aldol aus Benzaldehyd und Acetaldehyd über. Durch das starke Alkali verfällt ersterer der *Cannizzaro*schen Reaktion, während der Acetaldehyd zu einem festen, spröden Körper verharzt. Destilliert man den sich bildenden Benzaldehyd kontinuierlich mit Wasserdampf ab, so wird er der weiteren Einwirkung des Alkali entzogen und kann als solcher isoliert und bestimmt werden. Eine ähnliche Spaltung des Zimtaldehyds ist schon seit langem bekannt. *C. M. v. Marle* und *B. Tollens*[8] untersuchten die Einwirkung von Formaldehyd und Kalk auf Zimtaldehyd bei 40°. Sie erhielten Pentaerythrit, der durch Kondensation des gebildeten Acetaldehyds mit Formaldehyd entstanden war. Zimtaldehydhydrosulfosäure wird bei der Hydrolyse mit Kalk, wie wir feststellten, nicht gespalten. Es schützt somit die Sulfogruppe (Verhinderung der Aldolbildung), die unter diesen Bedingungen stabil ist, das Molekül vor dem Zerfall. Bemerkenswert erscheint, daß wir auch aus Ligninsulfosäure unter diesen milden Bedingungen kein Vanillin erhalten konnten.

Die an sich schwache Alkalität des Natriumsulfits (Na_2SO_3) genügte übrigens beim Zimtaldehyd auch, um eine Spaltung zu erreichen (Nr. 4), allerdings arbeiteten wir hier nicht unter den Normbedingungen, sondern unter Druck, ähnlich dem *Keebra*-Verfahren[9]. Bei dieser Behandlung zerfällt der Zimtaldehyd zu ungefähr 4% in Benzoesäure.

Die Hydrolysen verlaufen am übersichtlichsten mit wäßriger Lauge. Mit alkoholischer Lauge oder mit Natriumäthylat tritt meist Verharzung ein.

Der durch drei Methoxylgruppen substituierte Zimtaldehyd (Nr. 9) ergab bei der Hydrolyse große Mengen 3,4,5-Trimethylgallussäure, die wahrscheinlich durch Disproportionierung des methylierten Syringaaldehyds entstanden sind. Dieser Versuch erscheint bemerkenswert, da *H. Hibbert*[10] aus Hartholzligninsulfosäure durch Hydrolyse neben Vanillin Syringaaldehyd erhalten konnte.

Auch bei dem Anlagerungsprodukt von Bisulfit an Vanillalaceton (Nr. 7) sowie beim Vanillalaceton (Nr. 6) selbst wurden große Mengen Vanillin erhalten.

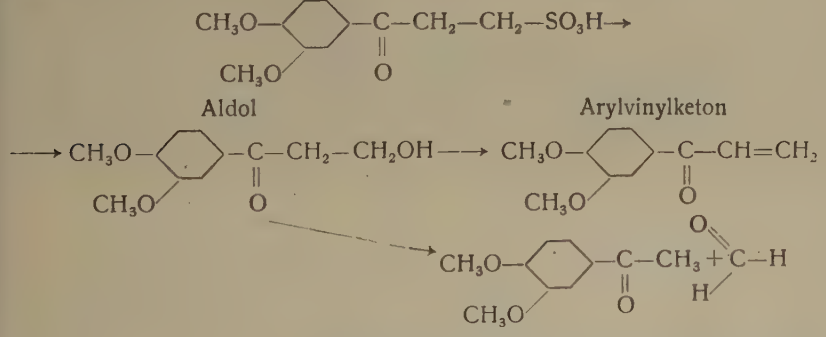
Als weitere Modellsulfosäure wurde die β-Vanilloyl-3, 4-dimethoxyphenyläthyl-α-sulfosäure (Nr. 8) untersucht. Als Zwischenprodukt muß hiebei die Stufe der Chalkone durchlaufen werden. Dieses Verkettungsprinzip und seine Stabilität gegen Alkali wurden vor einigen Jahren von *A. v. Wacek*

[8] Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1347 (1903).
[9] *E. Hägglund*, Holzchemie 2. Aufl. Akad. Verl. Ges. Leipzig 1939, S. 325.
[10] *A. Bell, W. L. Hawkins, G. F. Wright* und *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 598 (1937).

und *E. David*[11] untersucht. Bei dieser Sulfosäure, die auf synthetischem Weg[12] durch Anlagerung von Bisulfit an die entsprechenden Chalkone hergestellt wurde, verläuft die Spaltungsreaktion als Umkehrung der Synthese, es spaltet sich die Sulfogruppe ab und die Chalkone zerfallen in ihre Carbonylanteile. Diese Reaktion der Chalkone hatten schon *A. v. Wacek* und *E. David*[11] beobachtet. Man erhält aus dieser Sulfosäure Acetovanillon und Veratrumsäure. Hiebei ist der gegen Alkali empfindliche Veratrumaldehyd durch *Cannizzaro*sche Reaktion in Veratrumsäure und Veratrylalkohol übergegangen. Die Summe der Abbauprodukte war fast quantitativ. Wird diese Sulfosäure mit verd. Alkali (ca. 4%) gekocht und der Veratrumaldehyd durch Wasserdampfdestillation entsprechend seiner Bildung entfernt, so können über 90% davon isoliert werden.

Ist das konjugierte System in den Chalkonen durch Ringschluß „maskiert", wie es im Flavanon der Fall ist (Nr. 5), so erfolgte ebenfalls Aufspaltung.

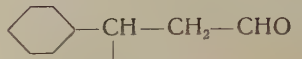
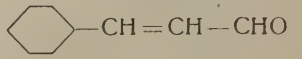
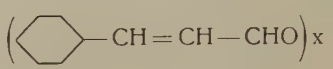
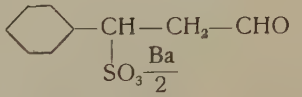
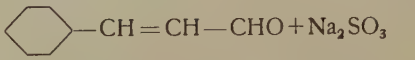
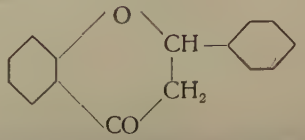
Befand sich die Sulfogruppe endständig (Propioveratron-β-sulfosäure Nr. 10), so fand keine Aufspaltung zu Aldehyden statt. Man erhielt bei dieser Kochung eine schwefelfreie, amorphe Substanz, deren Analysenwerte auf ein Polymeres des Dimethoxyphenylvinylketons hindeuteten. Diese endständigen Sulfosäuren verdienen auch einiges Interesse, denn sie können als Aldoltypus zwischen Acetoveratron und Formaldehyd aufgefaßt werden.

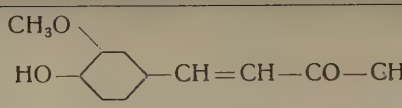
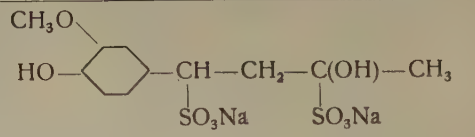
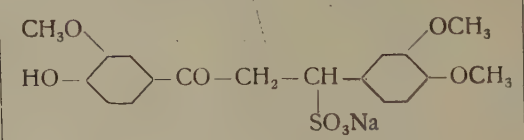
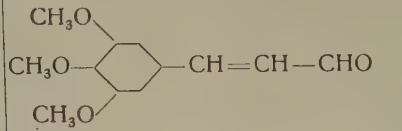
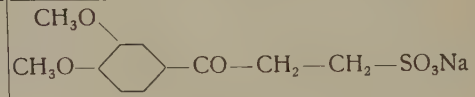
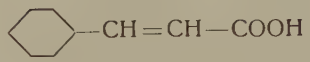
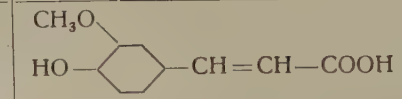


Man hätte so bei der reversiblen Spaltung Acetoveratron erhalten müssen. Bemerkenswert ist, daß das entsprechende Acetovanillon von *H. Hibbert*[2] aus der Ligninsulfosäure isoliert wurde. Konjugierte Systeme, z. B. Arylvinylketone, eventuell auch Zimtaldehyd, liefern bei C-C-Polymerisation gegen Alkali und Sulfit stabile Systeme. So ließ sich thermisch und in UV-Licht polymerisierter Zimtaldehyd (Nr. 2a) kaum mehr durch Alkali aufspalten oder sulfitieren. Die höherpolymeren Glieder solcher Kettenpolymerisate wurden von *C. S. Marsel* und *C. L. Levesque*[13] als echte C-C-Polymere

[11] Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 190 (1937).
[12] *K. Kratzl* und *H. Dänbner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 516 (1944).
[13] J. Amer. chem. Soc. **60**, 280 (1938).

Tabelle 1.

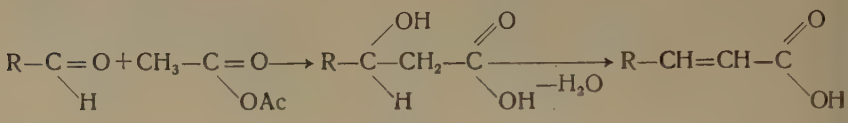
Nr.	Formel	Name	Abbauprodukte der Hydrolyse	in %	Abbauprodukte der Druckoxydation*)		Anmerkungen
					% Ald.	% Säure	
1		Zimtaldehydhydrosulfosäure	Benzylalkohol Benzoesäure	10,8 19,2	–	–	Ba-Salz + Wofatit (KS)
2		Zimtaldehyd	Benzylalkohol Benzoesäure	27,3 43,8	0,5	86	
2a		Polym. Zimtaldehyd	Benzoesäure	1,5	–	–	
3		Zimtaldehydhydrosulfosaures Barium		–	1	81	Mit 24% NaOH und Wasserdampf dest.: 5,3% Benzaldehyd
4		Zimtaldehyd + + Natriumsulfit	Benzoesäure	14,7	–	–	a) Mit Na_2SO_3 unter Druck 160°: 3,6% Benzoesäure. – b) Wie a) + Hydrolyse: 14,7% Benzoesäure
5		Flavanon	Benzoesäure	10,2	–	–	

6		Vanillalaceton	Vanillin	32,2	–	–	
7		Bisulfitverbind. des Vanillalaceton-α-sulfosauren Na	Vanillin	57	–	–	
8		β-Vanilloyl-3, 4-dimethoxyphenyläthyl-α-sulfosäure	Veratrylalkohol Veratrumsäure Acetovanillon	21,6 61,5 72 (roh)			
9		3, 4, 5-Trimethoxyzimtaldehyd	3, 4, 5-Trimethylgallussäure	42,5	–	–	
10		Propioveratron-β-sulfosaures Na	(Arylvinylketon) x ?	82	–	–	Kein Acetoveratron
11		Zimtsäure		–	–	–	Bei Hydrolyse 20% Zimtsäure zurückerhalten
12		Ferulasäure		–	–	–	Bei Hydrolyse 37,5% und 58,8% Ferulasäure zurückerhalten

*) Die Ergebnisse der Druckoxydation sind aus den Tabellen der Arbeiten von *A. v. Wacek* und *K. Kratzl*[7] entnommen.

gekennzeichnet. Im Gegensatz dazu kondensieren niedrigmolekulare Glieder ähnlicher Systeme, wie von *K. Alder, H. Offermann* und *E. Rüden*[14] näher beschrieben wurde, zu dienartigen reaktionsfähigen Körpern.

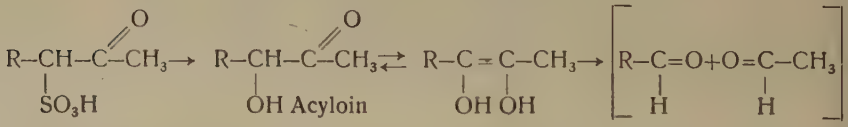
Zu dem Aldoltypus könnte man auch noch Verbindungen rechnen, die nach Art der *Perkin*schen Reaktion entstehen:



Aldol

Diese zeigen sowohl gegen die Druckoxydation wie gegen die Hydrolyse ein bemerkenswert anderes Verhalten. Schon bei Zimtsäure war es aufgefallen, daß sie bei der Druckoxydation kein Abbauprodukt ergab, sondern quantitativ zurückerhalten wurde. Auch gegen hydrolytischen Angriff ist sie resistent (Nr. 11). Die durch die p-ständige Phenolgruppe substituierte Säure ergab jedoch bei der Oxydation 60% Vanillin. Bei der Oxydation ist der Effekt der freien, p-ständigen Phenolgruppe besonders ausgeprägt. Bei der Hydrolyse jedoch nicht, denn auch Ferulasäure (Nr. 12) ließ sich nicht aufspalten.

Acylointypus (Tabelle 2).



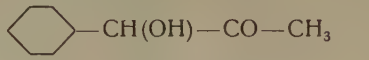
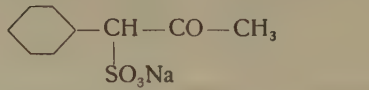
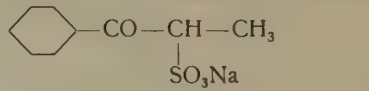
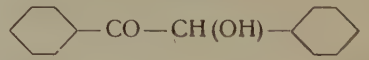
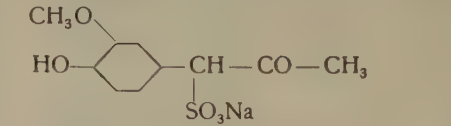
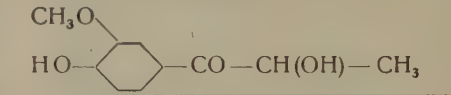
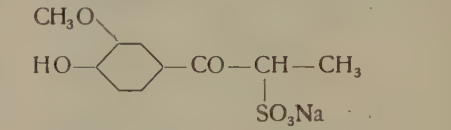
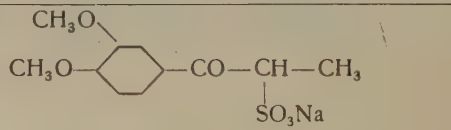
Es war die Frage zu klären, ob die Acyloine, die bei oxydativer alkalischer Behandlung reichliche Mengen Vanillin ergeben[7], auch unter den Hydrolysebedingungen die entsprechenden Aldehyde erhalten lassen[15]. Es hat sich gezeigt, daß in keinem Falle durch bloße Hydrolyse Aldehyde isoliert werden können. Modellsulfosäuren, die sich von Acyloinen ableiten, wie die Guajacyl-aceton-α-sulfosäure (Nr. 17) oder die Propicguajacon-α-sulfosäure (Nr. 19) sowie deren Acyloin selbst (Nr. 18), geben zwar bei der Oxydation reichliche Mengen Vanillin, bei der Hydrolyse jedoch keines.

Überraschend war anfangs die Tatsache, daß Sulfosäuren, die sich von Acyloinen ableiten, welche die Ketogruppe in Nachbarstellung zum Kern haben, zu den entsprechenden Säuren aufgespalten werden konnten

---

[14] Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 905, 926 (1941).

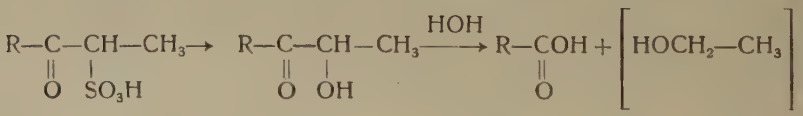
[15] In diesem Falle hätte die Dienolform an der Stelle der Doppelbindung auseinandergehen müssen, eine Reaktion, die an und für sich recht unwahrscheinlich ist.

Nr.	Formel	Name	Abbauprodukte der Hydrolyse	in %	Abbauprodukte der Druckoxydation		Anmerkungen
					% Ald.	% Säure	
13		Phenylacetylcarbinol	0	0	–	–	
14		Phenylaceton-α-sulfosaures Na	0	0	0	Sp.	
15		Propiophenon-α-sulfosaures Na	Benzoesäure	48	0	52 (Oxalsäure 11)	Mit 4% NaOH und Wasserdampfdest.: 11,3% Benzoesäure. Kein Benzaldehyd
16		Benzoin	Benzoesäure	47	–	–	Bei einem größeren Ansatz: 42% Benzoesäure
17		Guajacylaceton-α-sulfosaures Na	0	0	45	Sp.	
18		α-Oxypropiovanillon	0	0	26	19 (Oxalsäure 8)	
19		Propioguajacon-α-sulfosaures Na	0	0	31	5 (Oxalsäure 21)	Keine Vanillinsäure (etwas harzig)
20		Propioveratron-α-sulfosaures Na	Veratrumsäure	11	0	31	Mit 4% NaOH und Wasserdampfdest.: kein Veratrumaldehyd. Mit 24% Lauge kein Veratrylalkohol

(Nr. 15 und Nr. 20). Die zuerst naheliegende Vermutung, daß die Säuren hier ebenfalls durch eine *Cannizzaro*sche Reaktion entstanden seien, konnte dadurch leicht widerlegt werden, daß hier in keinem Fall die entsprechenden Alkohole isoliert werden konnten. Um ganz sicher zu gehen, wandten wir eine sehr milde Hydrolyse (4 %ige Lauge) an und destillierten den eventuell sich bildenden Veratrum- bzw. Benzaldehyd mit Wasserdampf in eine Vorlage, wo diese bestimmt werden konnten. Sowohl bei der Propioveratron-α-sulfosäure (Nr. 20) als auch bei der Propiophenon-α-sulfosäure (Nr. 15) konnten *keine* Aldehyde als Zwischenprodukte isoliert werden. Bei der vorher beschriebenen Chalkonsulfosäure (Nr. 8), die dem Aldoltypus angehört, wurden bei dieser Behandlung über 90 % Aldehyd isoliert.

Auch beim Benzoin (Nr. 16) selbst wurde diese Spaltung zur Säure bemerkt. Schon recht frühzeitig hatte man sich mit der Einwirkung von starken Alkalien auf Benzoin beschäftigt[16].

E. Knoevenagl und *J. Arndt*[17] fanden, daß Benzoin erst mit sehr starken Alkalien unter Luftabschluß in Benzoesäure und Benzylalkohol zerfällt, wobei der Benzylalkohol aus der zweiten Molekülhälfte stammt. Sie schlossen auf eine Art Säurespaltung, die analog zur Säurespaltung des Acetessigesters verlaufen sollte. Die hydrolytische Spaltung trat neben der Ketogruppe ein. So lieferte Desoxybenzoin in gleicher Reaktion Benzoesäure und Toluol. Wir haben es bei unseren Sulfosäuren wahrscheinlich mit derselben „Säurespaltung" zu tun, die auf folgende Art verlaufen kann:



(R = Phenyl oder Veratryl)

Entscheidend ist, daß bei der Säurespaltung kein Aldehyd gebildet wird. Ist der Rest durch p-ständiges freies Phenol substituiert, so tritt bei der analogen Verbindung (Nr. 19) auch die Säurespaltung in den Hintergrund.

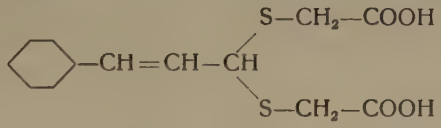
Die Acyloinkondensation ist somit bei diesen Versuchsbedingungen, zum Unterschied von der Aldolkondensation, nicht reversibel, das heißt es findet keine Aufspaltung in die Aldehydkomponenten statt. Befindet sich bei den Acyloinen oder den entsprechenden Sulfosäuren das Carbonyl in α-Stellung zum Phenyl, so tritt „Säurespaltung" ein (Nr. 15, 16, 20). Acyloine, bzw. die sich daraus ableitenden Sulfosäuren isomerer Struktur, die das Carbonyl in β-Stellung zum Kern haben, ergeben bei der Hydrolyse weder Aldehyde noch Säuren (Nr. 13, 14). P-ständig freies Hydroxyl scheint

[16] *H. Klinger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 1868 (1886).
[17] Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1982 (1902).

auch die Säurespaltung zu verhindern (Nr. 19), während bei der oxydativ-alkalischen Spaltung, die nach unserer Anschauung[7] vom Ende der Kette wirksam ist, diese Gruppe sehr fördernd wirkt.

Isolierte Doppelbindung (Tabelle 3).

Um eine Modellsubstanz für das Thioglykolsäurelignin, das nach *B. Holmberg*[18] in vermutlich gleicher Weise wie die Ligninsulfosäure gebildet wird, zu erhalten, unterwarfen wir den Zimtaldehyd einer Kondensation mit Thioglykolsäure. Wir erhielten in spontaner Reaktion ein gut kristallisierendes Produkt. Der gleiche Körper wurde aus Zimtaldehyd und Thioglykolsäure in 2n-Salzsäure unter den Bedingungen, die *B. Holmberg* bei der Darstellung des Thioglykolsäurelignins angibt, erhalten (Nr. 22). Diese Produkte scheinen mit der Cinnamalbisthioglykolsäure



die bei der gleichen Temperatur schmilzt, identisch zu sein. Es ist somit unter Austritt von 1 Mol Wasser Merkaptalbildung eingetreten. Bei der Hydrolyse ergab dieses Produkt keine Aufspaltung zur Benzoesäure.

Es tritt bei der Hydrolyse offenbar keine Abspaltung von Merkaptosäure und Regeneration des Aldehyds ein. Es liegt also dann ein System mit isolierter Doppelbindung vor. Solche Körper sind allgemein der hydrolytischen Aufspaltung nicht mehr zugänglich. Es wird z. B. die Phenylpropan-α-sulfosäure, bei deren Spaltung durch Dehydratisierung des Phenyläthylcarbinols intermediär Methylstyrol entstehen sollte, nicht aufgespalten, sondern zum überwiegenden Teil unverändert zurückerhalten (Nr. 23).

Auch Zimtalkohol (Nr. 21) ließ sich nicht hydrolysieren. Für die Ligninchemie besonders bemerkenswert erscheint, daß sich die analoge Verbindung, das *Koniferin* (Nr. 24), nicht zu Vanillin hydrolysieren läßt.

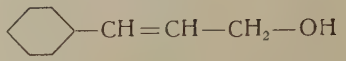
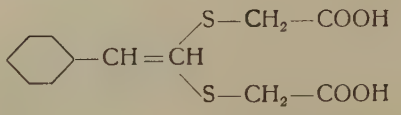
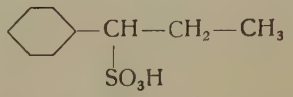
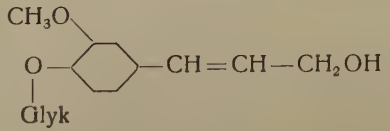
Von den zu untersuchenden Typen erwies sich somit nur der *Aldol*typus, der aus echten Carbonylverbindungen entstanden ist, als reversibel spaltbar. Die anderen Bindungsarten, die für Ligninsulfosäure zur Diskussion standen, wie Acylointypus und die isolierte Doppelbindung, haben als Modellgruppierungen für den Teil der Ligninsulfosäure, der nur durch Hydrolyse allein Vanillin ergibt, auszuscheiden.

Umgekehrt wird, wie aus diesen Modellversuchen hervorgeht, der Aldoltypus, den *H. Hibbert* für die Ligninsulfosäure seinerzeit weitblickend gefordert hat, als Bauprinzip der Seitenkette eines Teiles der Ligninsulfosäuren sehr wahrscheinlich gemacht.

---

[18] Ing. Vet. Akad. Handl. **1930**, Nr. 103; Svensk. Pappers Tidn. **39**, Kongreßnr. S. 113 (1936).

Tabelle 3.

Nr.	Formel	Name	Abbauprodukte der Hydrolyse	in %	Abbauprodukte der Druckoxydation		Anmerkungen
					% Ald.	% Säure	
21		Zimtalkohol	0	0	–	–	80% Zimtalkohol zurückerhalten
22		Cinnamalbisthioglykolsäure	0	0	–	–	
23		Phenylpropan-α-sulfosäure	0	0	0	0	Bei Alkalikochung 77% der Sulfosäure zurückerhalten
24		Koniferin	0	0	–	–	Teilweise Verharzung

Das Vorkommen dieses Typus in der Ligninsulfosäure wird auch durch die Vorgänge, mit deren Hilfe wir uns über die Sulfitierung des Lignins genauere Vorstellungen zu machen versuchten[19], erhärtet.

Darüber und über die Hydrolysierbarkeit verschiedener Lignine wird in einer 2. Mitteilung berichtet werden.

Experimenteller Teil.

Die Normbedingungen für die Alkalihydrolyse waren folgende: 3 g Substanz wurden mit 100 ccm 24%iger Natronlauge 19 Stunden lang im sauerstofffreien Stickstoffstrom am Rückflußkühler gekocht. Die nun folgende Aufarbeitung richtete sich nach den zu erwartenden Abbauprodukten. So wurde die alkalische Lösung ausgeäthert, um Aldehyde oder Alkohole zu identifizieren, oder mit Salzsäure angesäuert und mit Äther oder Benzol extrahiert, wenn Säuren zu isolieren waren. Zur Gewinnung von phenolischen Aldehyden (Vanillin) wurde eine etwas modifizierte *Hibbert*sche Methode[2] angewendet.

Die angegebenen Zahlen der Hydrolysenabbauprodukte sind nur innerhalb weiter Grenzen reproduzierbar, wie aus den durchgeführten Parallelversuchen ersichtlich ist. Für uns war wesentlich, ob ein Typus sich aufspalten läßt oder nicht. Bei den angegebenen Zahlen handelt es sich um bereits weitgehend reine Abbauprodukte, die nach nochmaligem Umkristallisieren oder Sublimieren meist schmelzpunktsrein waren und zur Mischprobe Verwendung fanden.

Folgende Modellsubstanzen wurden einer Alkalihydrolyse unter den oben beschriebenen Bedingungen unterworfen:

Aldoltypus.

Nr. 1. *Zimtaldehydhydrosulfosäure:* Die Säure wurde durch Behandlung mit Wofatit KS aus dem Bariumsalz in Freiheit gesetzt und hydrolysiert. Die alkalische Lösung roch deutlich nach Benzaldehyd. Durch 24stündige Extraktion mit Äther konnten einmal 7%, ein andermal 9% Benzylalkohol erhalten werden, den wir als Phenylurethan identifizierten. Als saurer Anteil ergaben sich 12,7% bzw. 16,4% Benzoesäure.

Nr. 2. *Zimtaldehyd:* Aus 3 g frisch destilliertem Zimtaldehyd wurden nach der Kochung von 1,5 g Harz abfiltriert und aus der alkalisch ausgeätherten Lösung 0,3 g, d. s. 25% Benzylalkohol gewonnen. Als sauren Anteil erhielten wir 0,7 g = 50,7% Benzoesäure. Bei einem größeren Ansatz wurden aus 20 g Zimtaldehyd 7,5 g Harz, 2,4 g = 29,6% Benzylalkohol und 3,4 g = 37% Benzoesäure erhalten. Wir versuchten, Zimtaldehyd auch mit 4%igem Natriumäthylat und ein 2. Mal mit 4%iger alkohol. Kalilauge im Stickstoffstrom 19 Stunden lang zu kochen, erhielten aber in beiden Fällen nur verharzte Produkte.

---

[19] *K. Kratzl, H. Däubner* und *U. Siegens,* Mh. Chem. **77**, 146 (1947).

Nr. 2a. *Polymerisierter Zimtaldehyd:* 30 g Zimtaldehyd wurden 51 Stunden lang im Quarzgefäß auf 100° erwärmt, dabei 17 Stunden lang mit kurzwelligem Licht (UV) bestrahlt und dann noch 142 Stunden auf 120° erwärmt. Das entstandene Produkt wurde in Äther aufgenommen und zur Entfernung von Zimtsäure mit gesättigter Natriumbikarbonatlösung ausgeschüttelt, aus der beim Ansäuern Zimtsäure ausfiel und isoliert wurde. Geringe Mengen Zimtaldehyd wurden durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit gesättigter Natriumbisulfitlösung entfernt. Die Bisulfitlösung wurde mit Soda neutralisiert und eine halbe Stunde zum Kochen erhitzt (Rückflußkühler), dann ausgeäthert und getrocknet; beim Destillieren im Vakuum gingen nur einige Tropfen Zimtaldehyd über. Der gleiche Arbeitsgang wurde mit der ätherischen Lösung des Polymerisationsprodukts noch einmal wiederholt, Zimtsäure und Zimtaldehyd konnten aber nicht mehr nachgewiesen werden. Die Ausbeute an polymerisiertem Zimtaldehyd betrug 13,3 g (teerartig). Das ganze Produkt wurde nun der Alkalihydrolyse unterworfen, wobei 12,1 g, d. s. 90% des alkaliunlöslichen polym. Zimtaldehyds zurückgewonnen wurden. Als sauren Anteil erhielten wir 1,1 g eines harzigen Produkts, aus dem 0,2 g = 1,5% Benzoesäure (Schmp. 120 bis 121°) heraussublimiert werden konnten.

Nr. 5. *Flavanon:* 2,5 g Substanz (Schmp. 73—74°) wurden hydrolysiert, von 2,2 g eines alkaliunlöslichen Produktes abgesaugt. Als Säureanteil erhielten wir 0,3 g verharztes Produkt, aus dem 0,07 g = 10,2% Benzoesäure heraussublimiert wurden.

Nr. 6. *Vanillalaceton:* Nach der von uns, wie oben beschrieben, etwas abgeänderten *Hibbert*schen Methode wurden aus 3 g Substanz 1,3 g Vanillin-m-nitrobenzhydrazon, Schmp. 213°, d. s. 0,7 g Vanillin = 30,4% d. Th. erhalten. Bei einem 2. Versuch fanden wir 34% Vanillin.

Nr. 7. *Bisulfitverb. des Vanillalaceton-α-sulfosauren Na:* Aus 1,5 g Substanz erhielten wir 0,65 g Vanillin-m-nitrobenzhydrazon, d. s. 0,31 g = = 54,7% Vanillin.

Nr. 8. *β-Vanilloyl-3,4-dimethoxy-phenyläthyl-α-sulfosäure:* 3 g Substanz ergaben nach der Alkalikochung aus der alkal. ausgeätherten Lösung 0,2 g eines teilweise kristallisierten Öls. Dieses ließ sich als Veratrylalkohol folgendermaßen identifizieren[11]: Wir digerierten das Produkt mit der 10fachen Gewichtsmenge konz. Salzsäure einige Stunden am Wasserbad. Nach dem Erkalten wurde von einem weißen, krist. Produkt abgesaugt, das mit Wasser gewaschen, getrocknet und schließlich aus Alkohol umkristallisiert wurde (0,2 g = 0,13 g Veratrylalkohol). Die weißen Nadeln schmolzen unter Zersetzung bei 222—224° und auch die Analyse deutet auf das 2,3,6,7-Tetramethoxy-9,10-dihydroanthracen hin. Auf diese Weise konnten 21,6% Veratrylalkohol nachgewiesen werden.

In die alkalische Lösung wurde sodann 1 Stunde lang ein lebhafter CO_2-Strom eingeleitet, wobei ein grauweißer, flockiger Niederschlag ausfiel. Nach dem Ausäthern wurde noch einmal über Nacht CO_2 durchgeleitet und abermals ausgeäthert. Aus diesen Ätherauszügen wurden 0,8 g eines gelblichen Öls erhalten, das bald kristallisierte. Dieses Produkt wurde sublimiert. Bei einer Badtemp. von 75—80° destillierte ein Öl, bei 135°

sublimierten lange weiße Nadeln (Schmp. 109 – 111°), die mit Ligroin gewaschen und dann aus Wasser umkristallisiert den Schmp. des Acetovanillons 114 – 115° zeigten. Als Säure fanden wir 0,6 g Veratrumsäure, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser bei 181 – 182° schmolz, der Mischschmp. mit synthet. Veratrumsäure lag bei derselben Temp. 0,4 g, d. s. 61,5% Veratrumsäure wurden so rein erhalten.

Nr. 9. *3, 4, 5-Trimethoxyzimtaldehyd:* Aus 1 g Substanz wurden nach der Hydrolyse im alkal. Teil 0,2 g eines nicht näher untersuchten Öls und im sauren Teil 0,5 g eines festen Produkts erhalten, aus dem nach zweimaligem Sublimieren bei 150 – 160° Badtemp. 0,2 g = 42,5% 3,4,5-Trimethylgallussäure (Schmp. 166 – 167°) isoliert wurden. Der Mischschmp. mit synthet. Säure zeigte keine Depression.

Nr. 10. *Propioveratron-β-sulfosaures Na:* 1,5 g Substanz wurden hydrolysiert und ergaben 0,8 g eines weißen Harzes, aus dessen Analysenergebnissen man auf ein polymeres Arylvinylketon schließen konnte. Im alkal. ausgeätherten Teil blieb nach Abdestillieren des Äthers nichts zurück. Es konnte auch im sauren Anteil keine Veratrumsäure gefunden werden.

Vinylveratron:	$C_{11}H_{12}O_3$ (192,206)	Ber. C 68,73,	H 6,29.
β-Oxypropioveratron:	$C_{11}H_{14}O_4$ (210,222)	Ber. C 62,84,	H 6,71.
Acetoveratron:	$C_{10}H_{12}O_3$ (180,196)	Ber. C 66,65,	H 6,71.
		Gef. C 68,20, 68,01,	H 6,57, 6,60.

Nr. 11. *Zimtsäure:* Wir konnten keinerlei Spaltprodukte isolieren.

Nr. 12. *Ferulasäure:* In 2 Parallelversuchen konnte kein Vanillin, sondern 37,5 und 58,8% Ferulasäure wiedererhalten werden.

Acylointypus.

Nr. 13, 14, 17. *Phenylacetylcarbinol, Phenylaceton-α-sulfosaures Na, Guajacylaceton-α-sulfosaures Na:* Hier konnten wir keinerlei Spaltprodukte isolieren.

Nr. 15. *Propiophenon-α-sulfosäure:* Aus 2 Parallelversuchen wurden 51,6% und 45% Benzoesäure erhalten, jedoch keine Aldehyde oder Alkohole.

Nr. 16. *Benzoin:* Aus 3 g Substanz wurden 47%, aus 20 g Substanz 42% Benzoesäure gewonnen, beide Werte aus den Rohprodukten berechnet.

Nr. 18. *α-Oxypropiovanillon:* Hier konnte nur spurenweise Vanillin gefunden werden.

Nr. 19. *Propioguajacon-α-sulfosaures Na:* Weder Vanillin noch Vanillinsäure konnten isoliert werden.

Nr. 20. *Propioveratron-α-sulfosäure:* Nach der Hydrolyse konnten aus 3 g Ausgangssubstanz 0,2 g = 11% Veratrumsäure Schmp. und Mischschmp. 181 – 182° gewonnen werden. Keinerlei aldehyd. oder alkohol. Anteile.

Isolierte Doppelbindung.

Nr. 21. *Zimtalkohol:* In 2 Parallelversuchen wurden übereinstimmend 80% Zimtalkohol wiedergewonnen. Es konnten keinerlei Spaltprodukte erhalten werden.

Nr. 22. *Cinnamalbisthioglykolsäure:* Als sauren Anteil erhielten wir aus 5 g Substanz 4,3 g eines klebrigen Produkts, das nicht kristallisierte und aus dem keine Benzoesäure heraussublimiert werden konnte. Eine kleine Probe des klebrigen Produkts wurde mit etwas Benzoesäure vermischt. Bei der darauffolgenden Sublimation wurde die Benzoesäure wiedererhalten.

Nr. 23. *Phenylpropan-α-sulfosäure:* Es konnten keinerlei Spaltprodukte, jedoch 2,3 g der Ausgangssubstanz isoliert werden. Letztere wurde durch Fällung mit 10% iger Benzylthiuroniumsalzlösung identifiziert.

Nr. 24. *Koniferin:* Wir fanden nach der Hydrolyse kein Vanillin.

Einige Modellbausteine unterwarfen wir einer Kochung mit verd. 4% iger Natronlauge und destillierten mit Wasserdampf den Aldehyd entsprechend seiner Bildung ab. Durch Zutropfenlassen von Wasser wurde immer auf dem gleichen Volumen gehalten. Alle 2 – 3 Stunden wurde die Vorlage gewechselt und der Aldehyd als m-Nitrobenzhydrazon identifiziert. Die Destillationsgeschwindigkeit betrug ca. 150 ccm pro Stunde. Wir untersuchten so folgende Substanzen:

Nr. 3. *Zimtaldehydhydrosulfosaures Barium:* Hier änderten wir die Methode dahin ab, daß wir mit 24% iger NaOH im Stickstoffstrom kochten, den gebildeten Benzaldehyd unter Stickstoff überdestillierten und dann als Phenylhydrazon identifizierten. 5,3% Benzaldehyd wurden so erhalten.

Nr. 8. *β-Vanilloyl-3,4-dimethoxy-phenyläthyl-α-sulfosäure:* 0,1093 g Substanz lieferten 0,039 g = 92,8% Veratrumaldehyd.

Nr. 15. *Propiophenon-α-sulfosäure:* Wir konnten so keinen Benzaldehyd isolieren. Aus dem Rückstand im Kolben erhielten wir nach Ansäuern und Ausäthern 11,3% Benzoesäure.

Nr. 20. *Propioveratron-α-sulfosäure:* Veratrumaldehyd ließ sich nicht nachweisen.

Außerdem untersuchten wir die Einwirkung von Kalk[8] auf Zimtaldehydhydrosulfosaures Barium und auf Schlempe. Wir gingen dabei folgendermaßen vor:

12 g Bariumsalz wurden in 200 ccm Wasser gelöst, mit 5 g feingepulvertem CaO versetzt und mit aufgesetztem Steigrohr unter öfterem Umschütteln im Trockenschrank 3½ Tage lang auf 50° erwärmt. Die alkalische Lösung wurde auf Aldehyde, Alkohole und Säuren mit negativem Erfolg untersucht.

In gleicher Weise wurden 200 ccm Schlempe behandelt und keine Aufspaltung zu Vanillin gefunden.

Auch die schwache Alkalität von Natriumsulfit auf Zimtaldehyd wurde wie folgt untersucht. Es wurden hiebei dem *Keebra*-Verfahren[9] ähnliche Bedingungen gewählt und zwei Parallelversuche angestellt:

Je 5 g Zimtaldehyd wurden mit 40 ccm 20%iger Natriumsulfitlösung in Bombenrohren 6 Stunden bei 170 – 180° im Schüttelbombenofen behandelt. Das Reaktionsgemisch wurde dann getrennt auf 2 verschiedene Arten weiterbehandelt:

1. wurde es von 3 g Harz abdekantiert und auf Aldehyde und Säuren untersucht. Aus einem stark mit Harz verunreinigten Rohprodukt konnten 3,6% Benzoesäure isoliert werden. Kochte man

2. das anfangs erhaltene Reaktionsgemisch nach den Normbedingungen weiter, so wurden 14,7% Benzoesäure erhalten.

Zusammenfassung.

Die alkalische Hydrolyse an Modellsubstanzen für die Ligninsulfosäure und an Bausteinen bestimmter Bindungsart wurde unter Normbedingungen untersucht.

Nur der reversible Aldoltypus erwies sich zu Aldehyden bzw. Carbonylverbindungen spaltbar (Vanillin, Acetovanillon etc.).

Der Acylointypus kann nur Säurespaltung erleiden, wenn sich ein Carbonyl in α-Stellung zum Kern befindet.

Aldoltypen, die nach Art der *Perkin*schen Reaktion entstanden sind, sowie einfache Doppelbindungen werden nicht aufgespalten.

Das Vorkommen des reversiblen Aldoltypus in der „hydrolysierbaren" Ligninsulfosäure wird so sehr wahrscheinlich gemacht.

Diese Arbeit wurde zum Teil mit Mitteln durchgeführt, die die österreichische Holzwirtschaftsstelle zur Verfügung stellte. Es sei auch an dieser Stelle insbesonders Herrn Dir. Ing. *F. Feest* bestens gedankt.

Wir möchten Herrn Professor *A. v. Wacek* auch an dieser Stelle für seine rege Anteilnahme unseren besten Dank aussprechen.

Über das Bauprinzip der Seitenketten der Ligninsulfosäuren. II.

(Hydrolyseversuche an Ligninsulfosäuren, Ligninpräparaten und Lignin.)

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien, Organische Abteilung und Abteilung für Chemie des Holzes.

Von **K. Kratzl.***

(Eingelangt am 12. Dez. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Dez. 1946.)

In der ersten Mitteilung wurde über Hydrolyseversuche an Modellsubstanzen für die Ligninsulfosäure berichtet. Die Ligninsulfosäure selbst wurde schon von vielen Forschern auf ihre Abbaufähigkeit zu Vanillin untersucht[1]. Es sei nur erwähnt, daß auf Grund der hydrolytischen Spaltung der Ligninsulfosäure bereits vor ungefähr 8 Jahren im sogenannten „Marathonverfahren" ein Großteil der Gesamtproduktion der USA an Vanillin aus Sulfitablaugen der Zellstoffabriken erzeugt wurde[2].

Alkalische „Druckoxydation" und alkalische „Hydrolyse".

Meist finden wir bei all den Arbeiten, die sich mit der Gewinnung von Vanillin aus Sulfitablauge beschäftigen, daß unter Druck oder mit Oxydationsmitteln gearbeitet wird[3]. Diese Verfahren, die auf eine möglichst große Vanillinausbeute hinarbeiten, fanden in der Anwendung der Druckoxydation mit Alkali und Nitrobenzol[3] ausbeutemäßig ihren vorläufigen Abschluß. Es wurden so etwa 20 % der Ligninsubstanz an Vanillin gefaßt. Am intensivsten beschäftigten sich *G. H. Tomlinson* und

---

* Nähere experimentelle Angaben s. Dissertation I. Khautz, Wien 1947.

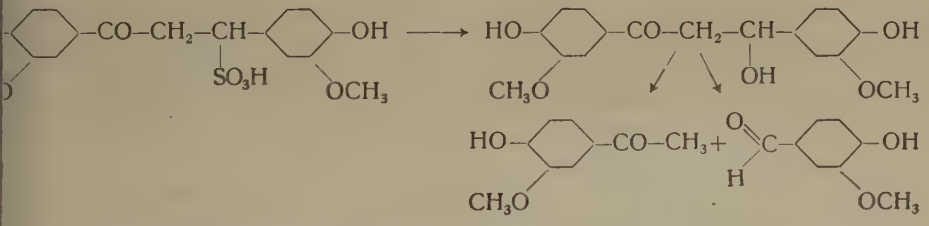
[1] Siehe *E. Hägglund*, Holzchemie 2. Aufl., Akad. Verl. Ges., Leipzig 1939 S. 165 ff.

[2] *H. Richtzenhain*, Z. angew. Chem. **53**, 429 (1940).

[3] *W. Lautsch, E. Plankenhorn* und *F. Klink*, Z. angew. Chem. **53**, 450 (1940).

H. Hibbert[4] mit der Frage der Vanillinbildung. Sie bestimmten in zahlreichen Versuchen den Einfluß der Alkalikonzentration und die Dauer der Einwirkung auf die Ausbeute. Sie erhielten aus gereinigten Lignin-sulfosäurepräparaten im Durchschnitt etwa 5 – 8 % Vanillin, berechnet auf den Ligningehalt. Ferner wurden die Schwankungen der Vanillin-ausbeute bei verschieden ausgeführten Sulfitkochungen untersucht und eine Zunahme der Ausbeute mit steigendem Schwefelgehalt der Lignin-sulfosäure gefunden. Diese Resultate wurden von *E. Hägglund* und *L. C. Bratt*[5] und von *O. Alvfeldt*[6] vollauf bestätigt. Auch bei der Oxydation mit Alkali und Nitrobenzol werden nach den neuesten Versuchen von *W. Lautsch*[7] bei steigendem Schwefelgehalt zunehmende Vanillinmengen gefunden.

G. H. Tomlinson und *H. Hibbert*[4] haben als beste Bedingung die Einwirkung von 24 %iger Natronlauge während 19 Stunden bei Koch-temperatur (ca. 110°) angegeben. Diese Reaktionsbedingungen wurden bei allen unseren Kochungen beibehalten („Normbedingung"). Wir arbeiten im reinen Stickstoffstrom, um jede Oxydation hintanzuhalten. Die Spaltung ist aber schon unter viel milderen Bedingungen, mit etwa 4 %iger Lauge möglich, da man mit dieser Methode aus methylierter Lignin-sulfosäure Veratrumaldehyd erhalten konnte. Weiters fand *H. Hibbert*, daß sich nur *sulfoniertes* Lignin zu Vanillin *hydrolysieren* läßt. Die Sulfogruppe erscheint somit notwendig zu sein und steht nach seiner Meinung in α-Stellung zum Kern. Durch das Alkali wird diese gegen Hydroxyl ausgetauscht und ein Aldol gebildet, das in seine Komponenten zerfällt:



Bei sorgfältig kontrollierter Methylierung würde die Sulfogruppe unangegriffen bleiben und so Veratrumaldehyd ergeben. In einer weiteren Arbeit[4] wurde bei der Hydrolyse Acetovanillon in kleinen Mengen isoliert und dieses Resultat in die oben angeführte Hypothese eingebaut. *H. Hibbert* und Mitarbeiter kommen damit in dieser Arbeit zu anderen Ansichten über die Kondensation bzw. den Aufbau des Lignins als *K. Freudenberg*.

---

[4] *G. H. Tomlinson* und *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 345, 348 (1936); *H. Hibbert, L. K. Buckland* und *G. H. Tomlinson*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 597 (1937); *F. Leger* und *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 565 (1938).

[5] Svensk Pappers-Tidn. **39**, 347 (1936).

[6] Svensk Pappers-Tidn. **40**, 236 (1937).

[7] *W. Lautsch* und *G. Piazolo*, Cellulosechemie **22**, 48 (1944).

Vergleichende Hydrolyse an Ligninen.

In der Literatur wurde einige Male erwähnt[4,8], daß nur die Ligninsulfosäure, nicht aber Lignin bei der „alkalischen Behandlung" Vanillin ergibt. Nähere experimentelle Angaben sind aber nicht zu finden, somit ist ein Vergleich dieses wichtigen Befundes verschiedener Autoren nicht möglich, und wir haben in der folgenden Arbeit Lignin im Holz und andere Ligninpräparate unserer „Normhydrolyse" unterworfen, wobei wir, wie bei den Modellsubstanzen, unter peinlichem Ausschluß von Sauerstoff arbeiteten. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle 1.

Nr.	Name	Abbauprod. der Hydrolyse: % Vanillin	Abbauprod. der Druckoxyd.: % Vanillin	Anmerkungen
1	Fichtenholzmehl	0	20	entharzt
2	Fichtenholz schwinggemahlen	0	23	nicht entharzt
3	Salzsäurelignin	0	—	—
4	Thioglykolsäurelignin	0	—	—
5	Alkalilignin	—	—	mit 8% NaOH unter Druck bei 160° aufgeschl. entharztes Fichtenholz ergab: 0,1% Vanillin
6	„Keebra"-Lignin	—	—	mit 20% Na_2SO_3-Lsg. bei 160° aufgeschl. 0,019 % Vanillin
7	α-Ligninsulfosäure	3,2	—	Benzidinfällung
8	β-Ligninsulfosäure	0,9	—	—

Wir konnten weder bei Holzmehl (Nr. 1) noch bei in der Schwingmühle gemahlenem Holz (Nr. 2) noch bei Salzsäurelignin (Nr. 3) Vanillin fassen. Auch Thioglykolsäurelignin lieferte kein Vanillin (Nr. 4). Durch Alkalien aufgeschlossenes Holz (Nr. 5) ergab unter Druckbedingungen minimale Mengen Vanillin, es waren dies auf Ausgangssubstanz berechnet ca. 0,1 %. Mit Natriumsulfit aufgeschlossenes Holz (Nr. 6) bei den Versuchsbedingungen des „Keebra"-Verfahrens[9] ergab nur 0,02% Vanillin*.

[8] Siehe *E. Hägglund*, Holzchemie 2. Aufl., Akad. Verl. Ges., Leipzig 1939, S. 202.
[9] Siehe *E. Hägglund*, Holzchemie 2. Aufl., Akad. Verl. Ges., Leipzig 1939, S. 325.
* Durch Anwendung des m-Nitrobenzhydrazids als Fällungsmittel für Vanillin[4], eine Methode, die wir besonders in Hydrolysen- und Abbaugemischen auch für kleinste Mengen ausgebaut haben, ist man, wie wir uns wiederholt überzeugt haben,

Wenn wir nun die in der 1. Mitteilung beschriebenen Modellversuche betrachten, so finden wir, daß die Vermutungen *H. Hibberts* und seiner Mitarbeiter durch die Modellversuche vollauf bestätigt werden. Darüber hinaus ließ sich feststellen, daß für den Anteil der Ligninsulfosäure, der durch bloße Hydrolyse Vanillin ergibt, ein Acylointypus oder eine isolierte Doppelbindung nicht in Frage kommen. *H. Hibbert* hat somit mit der Annahme, daß es eine „reversible Aldolreaktion" sei, auf die es ankäme, nach den bisher durchgeführten Versuchen recht. Das Aldol ist als solches unbeständig und spaltet sich in die Carbonylanteile. Ob dabei das konjugierte System wirklich entsteht oder gleich gespalten wird, ist nicht erkennbar, da man über die Geschwindigkeit der Reaktion derzeit noch nichts aussagen kann.

Sulfitierung des Lignins und Spaltung der hypothetischen Sulfosäuren.

Eine weitere Begründung zur Bildung des reversiblen Aldoltypus sehen wir in der *Sulfitierungs*reaktion des Holzes.

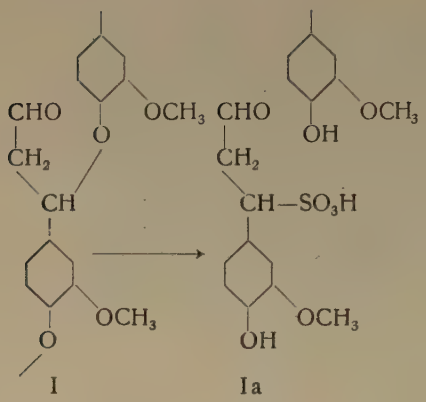
Während für natives Lignin und Säurelignin das Vorhandensein einer Gruppierung, die mit Lauge allein Vanillin ergibt, auszuschließen ist, muß andererseits durch den Sulfitierungsprozeß eine solche leicht entstehen können, denn es ist ja bekannt, daß die Menge Vanillin, die bei der Alkalihydrolyse von Sulfitablauge entsteht, mit steigendem Sulfitierungsgrad des Lignins zunimmt. Durch den Eintritt der Sulfogruppe werden offenbar die Bedingungen geschaffen, die die Bildung von Vanillin durch Hydrolyse erst ermöglichen. Somit ist diese Spaltung der Ligninsulfosäure bei Ausschluß von Sauerstoff für eine bestimmte Gruppierung in der Seitenkette *spezifisch*.

Anderseits ist die zwanglose Erklärung für die leichte Sulfitierung des Lignins ebenfalls am besten durch eine bestimmte Anordnung der Gruppen in der Seitenkette gegeben[10]. Erst durch die Reaktion des Lignins mit schwefeliger Säure wird der reversible Aldoltypus im Lignin geschaffen, offenbar aus einer anderen, gegen Alkali stabilen Bindung, die durch den Sulfitierungsvorgang in den reversiblen Aldoltypus übergeführt wird.

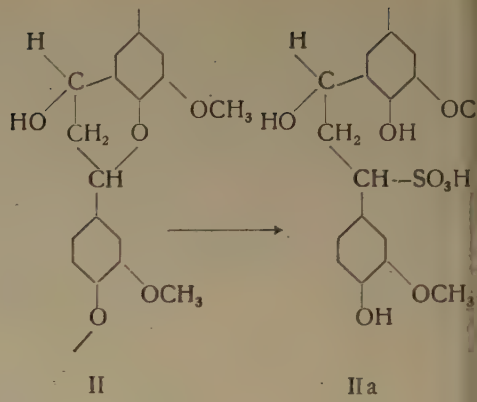
Wir wollen nun verschiedene *Kondensationsschemen*, die für das Lignin zur Diskussion stehen, im Hinblick auf die Reaktionsmöglichkeit mit schwefeliger Säure und die Möglichkeit, die zu erwartenden Sulfosäuren abzubauen, betrachten. Bei einer Sulfitierung der von *K. Freudenberg* angenommenen Verknüpfungsstellen, die in den Formeln I–VI dargestellt sind, wären die Sulfosäuren der Formel Ia–VIa zu erwarten:

imstande, noch 0,0125 g Vanillin-m-nitrobenzhydrazon in z. B. 0,5 l Reaktionsgemisch als schmelzpunktsreines Derivat zu fassen. Das entspricht bei den von uns gewählten Ansätzen einer Menge von etwa 0,02% Vanillin. Bei einer Menge der Ausgangssubstanz von 10–20 g sind nur Mengen, die kleiner als 0,0125 g sind und nicht als Kristallisate faßbar waren, berechtigterweise als Spuren zu bezeichnen.

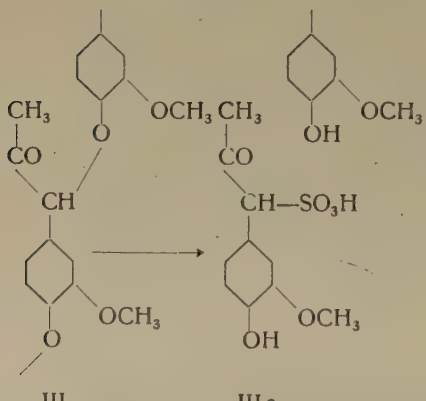
[10] *K. Kratzl, H. Däubner* und *U. Siegens*, Mh. Chem. **77**, 146 (1947).



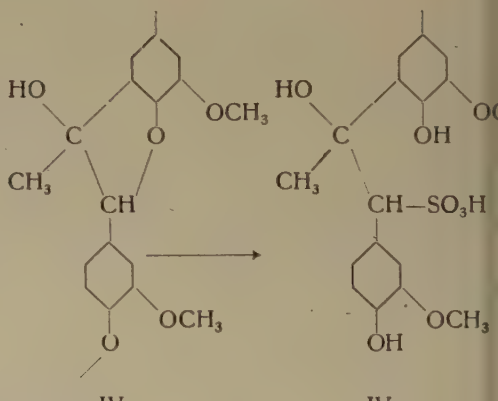
I Ia



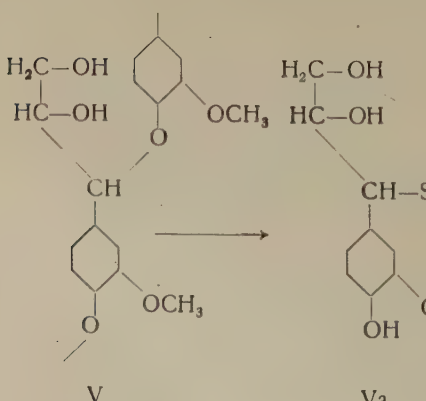
II IIa



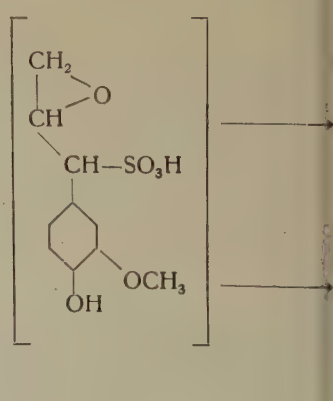
III IIIa

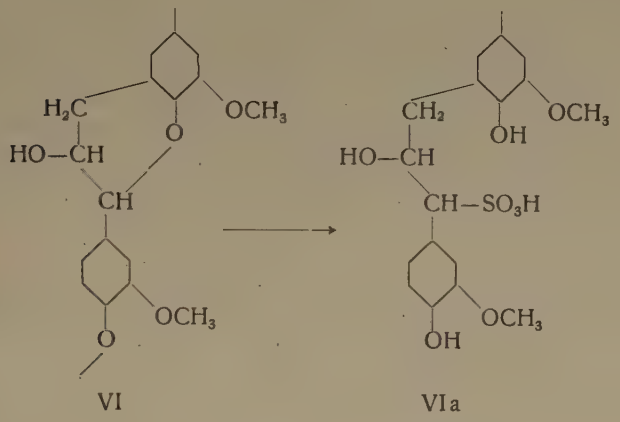


IV IVa



V Va

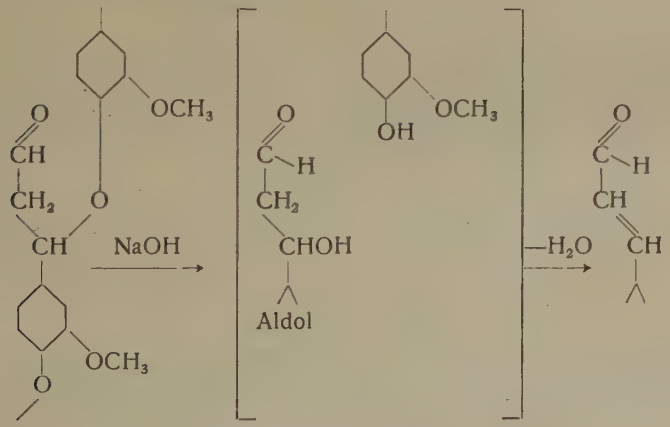




VI VIa

Der „reversible Aldoltypus".

Von den angegebenen Formelbildern für den Sulfitierungsvorgang entspricht von vornhinein eigentlich nur Formelgruppe I der oben erwähnten Forderung. Diese Äthergruppen wären gegen *Alkali* wahrscheinlich stabil. Sollten sie aber gesprengt werden, dann entstünden Koniferylaldehydaldole, welche spontan Wasser abspalten und bekanntlich besonders leicht zur Polymerisation neigen,



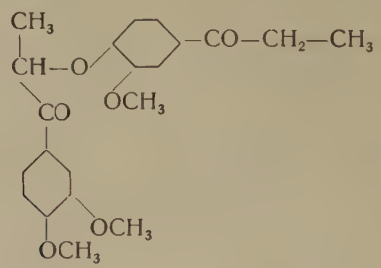
sich aber auch leicht durch Alkali in die Aldehydkomponenten aufspalten lassen. Wenn wir beim alkalischen Holzaufschluß das Freiwerden der phenolischen Hydroxyle an der Stelle annehmen, an der sie durch die Sulfitierung entstehen, so müßte die Polymerisation des konjugierten Systems schneller verlaufen als dessen Spaltung. Beim Koniferylaldehyd erscheint dies unwahrscheinlich. Möglicherweise werden beim alkalischen Holzaufschluß andere Bindungen gespalten als bei der Sulfitierung.

Durch Spaltung mit *Sulfit* entstünde die Koniferylaldehydhydrosulfosäure Ia, die entsprechend der Zimtaldehydhydrosulfosäure als reversibler Aldoltypus aufzufassen ist. Nach allen unseren bisherigen Versuchen ist von den vielen von uns auf verschiedenste Weise untersuchten Modellsulfosäuren tatsächlich bis jetzt diese der Ligninsulfosäure am ähnlichsten. Es wird dadurch neuerlich der Weitblick *P. Klason*s bestätigt, der schon vor geraumer Zeit[11] als erster diese Substanz zu Modellversuchen herangezogen hat.

Der „Acylointypus".

Die anderen Kondensationsmöglichkeiten II, III, IV, VI entsprechen nicht der Forderung der sekundären Ausbildung des reversiblen Aldoltypus und scheiden bei der Betrachtung der Konstitution der „hydrolysierbaren" Ligninsulfosäure aus. Dieser Begriff wird im folgenden statt der Bezeichnung Ligninsulfosäure mit reversiblem Aldoltypus verwendet.

Die Formelgruppe III und IIIa führt zum Acylointypus, der, wie aus den Modellversuchen hervorgeht (Guajacylaceton-α-sulfosäure und Propioguajacon-α-sulfosäure), nur bei der Oxydation, nicht aber bei der Hydrolyse Vanillin ergibt. Er kommt als Typus für die hydrolysierbare Ligninsulfosäure nicht in Betracht. Bei der Sulfitierung von Modellsubstanzen fanden wir weiters[12], daß Acyloine nicht sulfitierbar sind. Auch der diesem Verknüpfungsprinzip entsprechende Propioguajacon-α-oxy-propioveratronäther läßt sich unter den Sulfitkochungsbedingungen nicht aufspalten, sondern wird unverändert zurückerhalten[13].



Die „kondensierten Systeme".

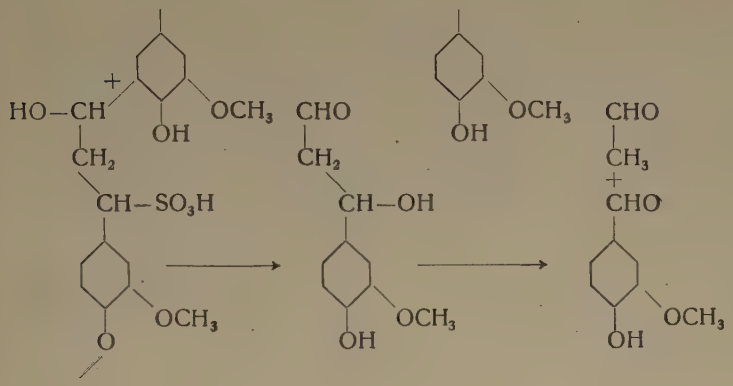
Bei den zu Pyransystemen kondensierten Bausteinen (II, VI) ist, wie schon *H. Hibbert*[4] bemerkt, ein Übergang dieser Systeme in Vanillin unwahrscheinlich, da die Lösung einer aromatisch-aliphatischen C—C-Brücke (in den nachfolgenden Formeln bei +) durch Alkali allein nicht anzunehmen ist.

---

[11] *P. Klason*, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 706, 1864 (1920); **58**, 375, 1761 (1925); **61**, 171 (1928); **63**, 912 (1930); Cellulosechemie **10**, 113 (1932); Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 302 (1934); Svensk Papp. Tidn. **36**, 735 (1933), Chem. Zbl. **1934 I**, 1187.

[12] *K. Kratzl* und *H. Däubner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 516 (1944).

[13] *K. Kratzl*, unveröffentlicht.



Die Formelgruppe IV würde wieder, selbst wenn die oben angeführte hydrolytische Spaltung einträfe, zum nicht aufspaltbaren Acylointypus führen.

Da aber durch Methylierung und Abbau der Ligninsulfosäure gegen 1% Isohemipinsäure gefunden wurde[14], müßten C—C-Kondensationen im Sinne *K. Freudenbergs* auch in der Ligninsulfosäure vorhanden sein. Er gibt an, daß über 10% solcher Bausteine in den Ligninsulfosäuren angenommen werden können.

Die Maskierung des konjugierten Systems.

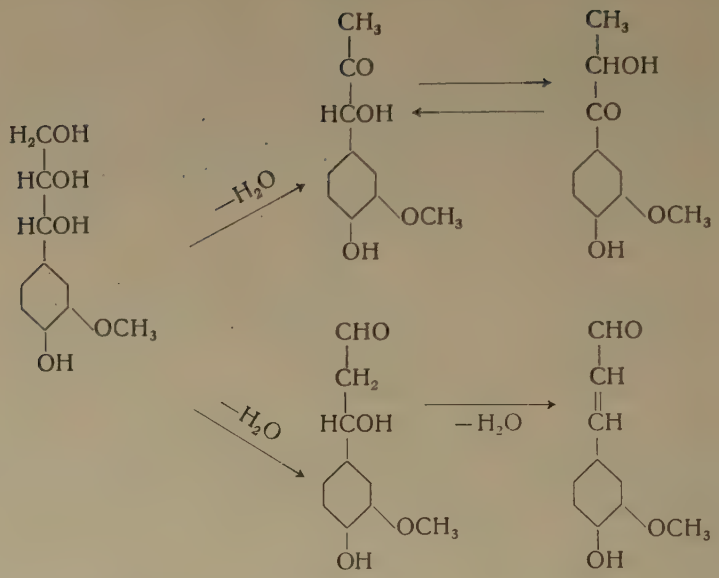
Die Formelbilder V und Va leiten sich vom Guajacylglycerin ab. Wir haben in den Modellversuchen gezeigt, daß bei der Sulfitierung leicht Anhydrisierung eintreten kann[10]. Hiebei tritt die Wasserabspaltung in der Seitenkette auf. Überhaupt sind die „Bausteine" des Lignins, wie *K. Freudenberg* sich ausdrückt, „biologisch gleichwertig" und gehen leicht ineinander über. Dies konnten *A. v. Wacek* und *I. Horak*[15] auch bei der Umlagerung einzelner Acyloine dieser Gruppe experimentell verwirklichen.

Wir haben auf die Möglichkeit hingewiesen, daß ein und dasselbe konjugierte C=C—C=O-System, das in einer maskierten Form im Lignin vorhanden sein könnte, einerseits unter den Äthanolysebedingungen in den *Hibbert*schen Baustein übergehen kann, bei der Sulfitierung andererseits hydrolysierbare Sulfosäuren geben könnte. Folgende Übergänge und Umlagerungen aus dem Guajacylglycerin wären denkbar:

---

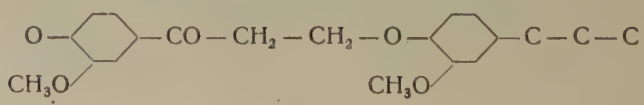
[14] *K. Freudenberg, M. Meister* und *E. Flickinger,* Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 500 (1937).

[15] *A. v. Wacek* und *I. Horak,* Mh. Chem. **77**, 18 (1947).



Durch Tautomerie und Anhydrisierung ist bei den verschiedenen Anordnungen der Seitenkette auch für den Naturstoff die Möglichkeit zu fließenden Übergängen gegeben. Das Wesentliche unserer Versuche zur Erklärung der Konstitution der hydrolysierbaren Ligninsulfosäure ist die Annahme eines vorgebildeten, konjugierten Systems, desselben, das wir für die leichte Sulfitierbarkeit des Lignins annehmen wollen.

Wie bekannt, verläuft die Sulfitierung des Lignins schon bei Zimmertemperatur oder bei 70°[16]. Nach den bisher untersuchten Modellen scheinen eigentlich nur die angegebenen konjugierten Systeme einer so milden Sulfitierung zugänglich. Wir haben betont, daß solche Systeme nicht frei vorkommen müssen, sondern, wenn sie der Hauptgrund der Sulfitierungsreaktion sind, „maskiert" im Lignin vorhanden sein können, da weder die Doppelbindung noch die Carbonylgruppe im genuinen Lignin bisher absolut gesichert sind. Diese Maskierung könnte im Sinne der Lignintheorie *K. Freudenbergs* durch Kondensation nach den Formelgruppen I, II, eventuell V oder durch endständige Ätherverknüpfung, wie sie auch *H. Hibbert*[17] vorschlägt, vor sich gehen.



[16] *F. E. Brauns,* Paper Trade Journ. **1940**, 33; *W. Lautsch,* Cellulosechemie **22**, 28, 97 (1944).

[17] *K. W. West, W. L. Hawkins* und *H. Hibbert,* J. Amer. chem. Soc. **63**, 3035 (1941).

Eine weitere Möglichkeit der Maskierung, auf die schon wiederholt hingewiesen wurde, ist die, daß das Lignin mit dem Polysaccharidanteil des Holzes eng verbunden ist. Eine Aldolgruppierung als maskierte Vorstufe des konjugierten Systems, was dem Konstitutionsvorschlag *P. Klasons* am nächsten käme, ist deshalb unwahrscheinlicher, weil solche Verbindungen sehr labil sind. In acetalisierter Form könnten sie allerdings vorliegen, dafür spricht, daß bei den Ligninaufschlüssen zur Trennung des Verbandes Polysaccharid – Lignin Säure, wenn auch nur in Spuren, notwendig ist, während der Holzverband gegen Alkali gleich den Acetalen weitgehend stabil ist.

Üben Saccharidanteile eine Schutzwirkung auf das überaus kondensationsfähige System aus, dann wird in dem Moment der Lösung dieser Bindung durch einen chemischen Eingriff (Isolierung des Lignins oder der Cellulose) dieses System frei und kondensiert sich, meist unter Beteiligung des Aufschlußmittels, zu den Ligninpräparaten. Im Sulfitaufschluß wurde schon sehr früh die Reaktion gefunden, die ganz besonders durch die Fähigkeit ausgezeichnet ist, diese Schutzwirkung auf das konjugierte System durch Anlagerung von schwefeliger Säure an eine Carbonylgruppe und eine Doppelbindung zu übernehmen. Dadurch wird vielleicht das Lignin, zumindest teilweise, in einem ursprünglicheren Zustand erhalten.

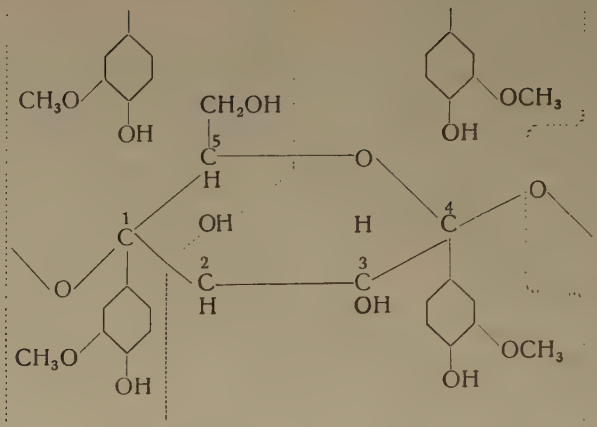
Die gebildete Ligninsulfosäure selbst kann, namentlich wenn sie frei ist, leicht eine weitere Kondensation erleiden, doch bleibt eine hydrolysierbare Anordnung der Seitenkette, an vielen Stellen über das ganze Ligninsulfosäuremakromolekül verteilt, erhalten. Wir haben mit Benzidin in bekannter Weise eine Trennung in einen fällbaren Anteil („α-Ligninsulfosäure") (Nr. 7) und einen nicht fällbaren („β-Ligninsulfosäure") (Nr. 8) durchgeführt. Auf Grund der Forschungen *P. Klasons*[18] und *E. Hägglunds*[19] soll die freie Aminogruppe neben Salzbildung mit der Carbonylgruppe eine Bindung eingehen (*Schiff*sche Base). In der durch primäre Amine fällbaren Ligninsulfosäure sollte daher jedenfalls, vom überlagernden Aussalzeffekt abgesehen, der Carbonylanteil angereichert, also auch die Menge der hydrolysierbaren Ligninsulfosäure größer sein. Tatsächlich erhielten wir bei der *Hydrolyse* des *fällbaren* Anteils etwa die 4fache Menge Vanillin als beim nicht fällbaren.

Das „Protolignin" G. Jaymes.

G. Jayme[20] hat für die Struktur des „Protolignins", also des genuinen Lignins, eine sehr schöne Erklärung gegeben, die den beiden extremen Anschauungen, ob nämlich das native Lignin aliphatische oder aromatische Struktur besitzt, in einem Konstitutionsschema gerecht zu werden versucht. Er nimmt als Vorstufe des „Lignins" ein durch Guajacylgruppen substituiertes Polysaccharid an.

---

[18] Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1761 (1925).
[19] Cellulosechemie **6**, 29 (1925).
[20] *G. Jayme* und *G. Hanke,* Cellulosechemie **21**, 1 (1943).

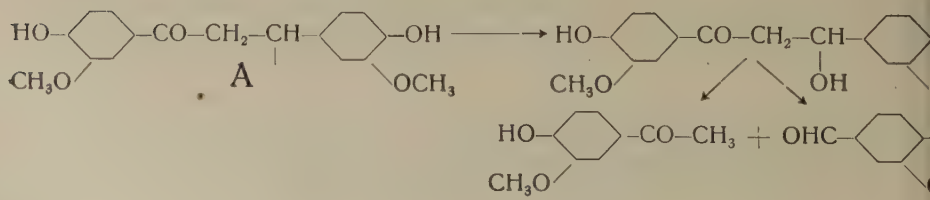


Je nach der Behandlung kann nun dieses Polysaccharid in mehr oder weniger kondensierte (anhydrisierte) Stufen übergehen. Nach Aufspaltung der Hexosekette bei den C-Atomen 1 und 4 könnten die schon bekannten Phenylpropankörper (Bausteine!) gebildet werden. Auch bei der Sulfitierung tritt die Spaltung an diesen C-Atomen ein. Hiebei müßten allerdings Sulfosäuren einer höheren Oxydationsstufe als der des Koniferylaldehyds entstehen. Es wäre dies eventuell der am α-C zum Phenyl substituierte Guajacylglycerinaldehyd. Dieser könnte vielleicht auch die hydrolytische Spaltung erleiden, da er als Aldol zwischen Vanillin und Glykolaldehyd aufgefaßt werden kann. Schon *P. Klason* hatte darauf hingewiesen, daß in einem Teil der Ligninsulfosäure höhere Oxydationsstufen als die des Koniferylaldehyds anzunehmen sind.

Von einer „Maskierung" könnte man hier wohl kaum mehr sprechen, da die Seitenketten der Ligninsulfosäuren aus den Resten der Polysaccharidketten sich erst bilden müßten.

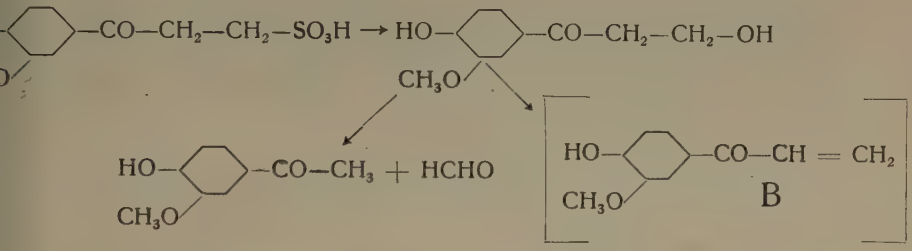
Acetovanillon als mögliches Spaltprodukt einer Aldolgruppierung.

Bei der alkalischen Hydrolyse der Ligninsulfosäure wurde auch Acetovanillon gefunden. *H. Hibbert*[4] hat deshalb folgende Bindungsart vorgeschlagen:



Einen Körper dieser Art (A) haben wir synthetisiert und bei der Hydrolyse fast quantitative Spaltung in dem angegebenen Sinn beobachtet (siehe 1. Mitt.). Die diesen Dihydrochalkonen entsprechenden Chalkone waren bei Spaltungsversuchen ja auch schon von *A. v. Wacek* und *E. David*[21] als Modellsubstanzen verwendet worden.

Man könnte sich aber die Bildung des Acetovanillons auch aus endständigen Sulfosäuren vorstellen:



Die dabei auftretenden Arylvinylketone (B) polymerisieren aber sehr leicht. Auch für das Vorkommen des Formaldehyds bzw. der Ameisensäure, die gelegentlich in der Sulfitablauge gefunden wurde, wäre so eine Erklärung gegeben.

Das Thioglykolsäurelignin.

Der Sulfitierung des Holzes am ähnlichsten soll nach Arbeiten von *B. Holmberg*[22] und *K. Freudenberg*[14] die Einwirkung von Thioglykolsäure auf Lignin verlaufen. Auch deuten die Modellversuche[23] darauf hin. Neben Ätherspaltungen scheint es sich hiebei um Umacetalisierungen zu handeln. Wenn ein solches konjugiertes System im Lignin des Holzes durch Acetalbildungen geschützt (Glykoside) wäre, dann sollte bei der Umacetalisierung, die hier besser als Merkaptalisierung anzusprechen ist, derselbe Effekt wie bei der Sulfitierung bemerkbar sein. Den Schutz des konjugierten Systems hätte somit nicht das Sulfit, sondern die Merkaptosäure übernommen. Diese Verbindung sollte unter Rückbildung des konjugierten Systems bei der Hydrolyse in die Carbonylanteile zerfallen. Das negative Ergebnis bei der Hydrolyse des Thioglykolsäurelignins war zuerst überraschend. Im Vergleich mit dem Modellversuch ließ sich aber beweisen, daß auch das Anlagerungsprodukt von Thioglykolsäure an das konjugierte System des Zimtaldehyds nicht mehr durch Alkali in diesem Sinn aufspaltbar ist.

Weitere Rückschlüsse dürften aus der quantitativen Verfolgung der Vanillinbildung aus Ligninsulfosäure zu erhoffen sein.

---

[21] Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 190 (1937).
[22] Ing. Vet. Akad. Handl. **1930**, Nr. 103; Svensk Pappers Tidn. **39**, Kongreßnummer S. 113 (1936).
[23] *H. Richtzenhain*, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 2152 (1939).

Experimenteller Teil.

Folgende Substanzen wurden hydrolytisch und oxydativ abgebaut und dabei die nachstehenden Resultate gefunden:

Nr. 1. Fichtenholzmehl: Die Hydrolyse wurde mit 3 g und 30 g Substanz (entharzt mit Benzol-Aceton 1 : 1) durchgeführt, beide Male mit negativem Erfolg. Bei der Druckoxydation wurden 20% Vanillin (ber. auf Lignin) gefunden.

Nr. 2. Fichtenholz schwinggemahlen: Das mit einer Schlagkreuzmühle vorgemahlene Fichtenholz wurde durch Behandlung in einem „Vibraton" 48 Stunden schwinggemahlen. Durch diese Behandlung stieg der Aschegehalt des Holzes auf 1,27 bzw. 1,3% (Porzellankugeln). Bei der Normhydrolyse wurde kein Vanillin gefunden. Der oxydative Abbau wurde mit 14 g Substanz, 450 ccm 8%iger Natronlauge und 33 ccm Nitrobenzol durchgeführt und dabei 23% Vanillin erhalten (ber. nach *K. Freudenberg* auf Ligningehalt des Holzes).

Nr. 3. Salzsäurelignin: Dieses Präparat stellten wir aus schwinggemahlenem, mit Benzol-Aceton 1 : 1 entharztem Holz nach Angaben von *R. Willstätter* und *L. Kalb*[24] mit rauchender Salzsäure (d = 1,215) bei Zimmertemperatur her.

Gef. OCH_3 13,32, 13,20, Asche 2,12, 2,07.

7 g dieses Präparates gaben bei der Hydrolyse kein Vanillin.

Nr. 4. Thioglykolsäurelignin: Dieses Ligninpräparat stellten wir nach Angaben von *B. Holmberg*[25] dar. 43 g schwinggemahlenes Fichtenholz wurde wie beschrieben mit Thioglykolsäure und 2n-Salzsäure bei 80° behandelt. Der alkohollösliche Anteil, das 1. Ligninprodukt, war 0,8 g. Der durch Alkalibehandlung gewonnene Anteil, das 2. Ligninprodukt, war 5,5 g (Asche 0,66, 0,78%). Das durch eine weitere alkalische Extraktion entstandene 3. Ligninprodukt war 2,7 g. 4 g des 2. Ligninprodukts ergaben bei der Hydrolyse kein Vanillin. Das gleiche negative Resultat fanden wir bei der Hydrolyse von 3,3 g des 2. und 3. Ligninprodukts.

Nr. 5. Alkalilignin: Wir stellten dieses Präparat unter ähnlichen Bedingungen wie bei der *Freudenberg*schen Druckoxydation, aber ohne Oxydationsmittel dar. Um überhaupt einen Effekt zu erhalten, wurde die Einwirkungszeit doppelt so lange gewählt. 30 g mit Benzol-Aceton 1 : 1 entharzte Fichtenholzspäne wurden mit 400 ccm 8%iger Natronlauge 6 Stunden im Rührautoklaven auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde filtriert, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Als Rückstand blieben 14,5 g = 48,5% Zellstoff. Dem Filtrat, das auf 500 ccm aufgefüllt wurde, wurden 2mal je 10 ccm entnommen, auf gewogenen Uhrgläsern auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft, schließlich mehrere Stunden bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Bezogen auf die Gesamtmenge handelte es sich um 55 g Trockensubstanz = 12,5 g (42%) ber. auf natriumkarbonatfreien Rückstand. Das restliche Filtrat wurde nach *Hibbert* auf Vanillin untersucht, aber nur Spuren gefunden. Rohhydrazon 0,1 g = 0,05 g Vanillin = 0,17%, Schmp. ca. 200°; Reinhydrazon 0,06 g = 0,03 g Vanillin = 0,10%, Schmp. 207–210°; Synth. Hydrazon Schmp. 213–214°, Mischschmp. 212–213°.

Nr. 6. „Keebra"-Lignin: 50 g auf der Schlagkreuzmühle gemahlene, mit Benzol-Aceton 1 : 1 entharzte Fichtenholzspäne wurden nach dem *Keebra*-Verfahren aufgeschlossen[26]. Das Filtrat (25 g Trockensubst.) wurde hydrolysiert und auf Vanillin untersucht. Wir fanden 0,0125 g Rohhydrazon pro 50 g Späne bzw. 25 g Trockensubst. = 0,007 g Vanillin = 0,03% der Trockensubst. Aus Methanol umkristallisiert, erhielten wir 0,0077 g Reinhydrazon = 0,0042 g Vanillin = 0,02% d. Th.

---

[24] Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 2640 (1922).
[25] Chem. Zbl. **1931 II**, 420; Svensk Pappers-Tidn. **33**, 679/86 (1930).
[26] Siehe *F. Hägglund,* Holzchemie 2. Aufl., Akad. Verl. Ges., Leipzig 1939, S. 325.

Nr. 7. α-Ligninsulfosäure: 1 l Schlempe wurde mit einer heißen wäßrigen Lösung von salzsaurem Benzidin solange versetzt, bis die Fällung vollständig war. Der ockergelbe, flockige Niederschlag wurde nach dem Absitzen abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 60–80° getrocknet und pulverisiert. Ausbeute 44 g.

Gef. N 0,82, N 0,74.

5 g dieser Substanz wurden hydrolysiert und auf Vanillin untersucht. Es wurden 0,3 g Rohhydrazon = 0,16 g Vanillin = 3,2% erhalten.

Nr. 8. β-Ligninsulfosäure: Das β-ligninsulfosäurehältige Filtrat, das bei der Herstellung der α-Ligninsulfosäure anfällt, wurde mit ca. 80 g Natronlauge neutralisiert, wobei noch vorhanden gewesenes Benzidin ausfiel. Der gelbe, schleimige Niederschlag wurde abzentrifugiert. Zur Entfernung der letzten Benzidinreste wurde die braune Lösung 24 Stunden extrahiert. Durch Erwärmen auf dem Wasserbad wurde aus der wäßrigen Lösung der Äther vertrieben und schließlich auf 2 Liter aufgefüllt. Davon wurden 250 ccm 3mal mit Wofatit KS behandelt, dann zur Trockene eingedampft und zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute 14 g schwarze, stark hygroskopische Masse, 3,5% Asche. Die restliche β-Ligninsulfosäure wurde auf dem Wasserbad auf ca. 400 ccm eingeengt, auf 500 ccm aufgefüllt und anschließend hydrolysiert. Die Ausbeute an Rohhydrazon von Vanillin betrug 0,2 g (Schmp. 200°) = 0,1 g Vanillin = 0,9%. Aus Methanol umkristallisiert, schmolz das Produkt bei 213°, der Mischschmelzpunkt mit synth. Hydrazon zeigte keine Depression.

Zusammenfassung.

Holz, verschiedene Ligninpräparate und Ligninsulfosäuren werden bei genormten Bedingungen hydrolysiert.

Nur Ligninsulfosäuren ergeben hiebei große Mengen Vanillin, während andere, auch alkalisch gewonnene Ligninpräparate um 1 – 2 Größenordnungen geringere Vanillinmengen liefern.

Die Vorgänge bei der Sulfitierung des Lignins und bei der Hydrolyse der Ligninsulfosäuren werden von einem gemeinsamen Gesichtspunkt betrachtet und die verschiedenen Konstitutionsmöglichkeiten an den bisher diskutierten Formelbildern besprochen.

An dieser Stelle möchten wir Herrn Professor *A. v. Wacek* für seine wissenschaftliche Förderung und seine kritische Diskussion unseren tiefempfundenen Dank aussprechen.

Über das Bauprinzip der Seitenketten der Ligninsulfosäuren. III.

(Über den Anteil der hydrolysierbaren Ligninsulfosäure in der Sulfitablauge.)

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien, Organische Abteilung und Abteilung für Chemie des Holzes.

Von **K. Kratzl** und **I. Khautz.**

(Eingelangt am 12. Dez. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Dez. 1946.)

Durch vergleichende Hydrolyse und Oxydation am selben Ligninsulfosäurepräparat wird der Anteil der „hydrolysierbaren" Ligninsulfosäure in den Gesamtligninsulfosäuren der Sulfitablauge festgestellt.

Durch aufeinanderfolgende Hydrolyse und Oxydation wird das Vorkommen von nichtsulfonierten Anteilen, die dem Vanillinsystem angehören, geprüft.

Wir haben in der nachfolgenden Tabelle die Analysenresultate verschiedener Ligninsulfosäurepräparate und die Mengen des durch hydrolytischen und oxydativen Abbau erhältlichen Vanillins vergleichenderweise gegenübergestellt. Weiter geben wir auch, um die Fehlerbreite der Methode zu zeigen, immer die Parallelversuche und den Mittelwert an (Tabelle 1).

Der Vergleich der Ausbeuten von Hydrolyse und Oxydation ist noch mit großen Unsicherheiten behaftet. Bei der Oxydation wird, wie *K. Freudenberg*[1] ausführte, ein Teil des Vanillins zerstört, während dies für die milde Hydrolyse weniger in Betracht kommt. Anderseits verläuft die Hydrolyse, wie aus den Modellversuchen hervorgeht, meist nicht quantitativ.

Wir haben aus technischen Sulfitablaugen bzw. Sulfitschlempen gewonnene Ligninsulfosäuren untersucht. Im Versuch Nr. 9 wurde die Ligninsulfosäure einer technischen Kochung über einen Kationenaustauscher entkalkt und gegen Wasser dialysiert, wobei die niedrigmolekularen Fraktionen durch die Membran diffundierten. Der nicht dialysierte Anteil enthält immerhin noch 6% Asche. Die Ligninsulfosäure des Versuches Nr. 10 wurde durch Chinolinfällung nach *K. Freudenberg* dargestellt. Da uns kein Dialysator zur Verfügung stand, wurde das Natriumsalz durch

[1] *K. Freudenberg, W. Lautsch* und *K. Engler,* Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 167 (1940).

Nr.	Analyse			Auf Trockensubstanz berechnet						Auf Ligningehalt berechnet. % $OCH_3 = 14{,}5$			
				% Vanillin aus Hydrolyse			% Vanillin aus oxyd. Abbau			% Ligninanteil in T. S.	% Vanillin aus Hydrolyse	% Vanillin aus oxyd. Abbau	% Anteil des hydrolysierbaren Vanillins
	% OCH_3	% S	% Asche	I	II	Mittelwert	I	II	Mittelwert				
9	10,5	8,2	6,0	—	3,8	3,8	6,8	7,7	7,3	65,1	5,8	11,0	52,7
10	9,8	5,2	34,4	1,9	2,3	2,1	8,6	7,7	8,1	60,0	3,5	13,7	25,6
11	9,3	7,3	15,3	2,5	2,5	2,5	—	5,1	5,1	57,4	4,4	8,9	49,0
11α	—	—	—	0,5	0,5	0,5	2,5	3,1	2,9	—	0,8	5,0	—
11β	—	—	—	—	0,07	0,07	—	—	—	—	0,1	—	—
11γ	—	—	—	—	3,07	3,07	—	—	5,4	57,4	5,4	9,4	—
A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N

Zu Rubrik K—M:

Überschlagsmäßig kann man nach K. Freudenberg [1] den Ligningehalt der Ligninsulfosäure aus dem Methoxylgehalt berechnen, wenn man für das Lignin den Methoxylgehalt von 14,5% einsetzt und für das Methoxyl, das nicht dem Lignin angehört, $^1/_{10}$ des gefundenen Methoxyls abrechnet.

$$\% \text{ Ligninanteil in T. S.} = \frac{\text{gef. } OCH_3 - \frac{\text{gef. } OCH_3}{10}}{14{,}5} \cdot 100$$

Zu Rubrik N:

Darin wird angegeben, wieviel % der Anteil des durch Hydrolyse gewonnenen Vanillins zu dem durch Oxydation erhältlichen beträgt.

Zu Zeile 11α bis 11γ:

11α gibt die Vanillinmenge an, die man durch eine 1. Nachhydrolyse und Nachoxydation erhält.

11β gibt die Menge des durch eine 2. Nachhydrolyse faßbaren Vanillins an.

11γG erfaßt die Summe der durch 3 Hydrolysen gewonnenen Vanillinmengen.

11γJ stellt die Menge des durch 1malige Hydrolyse + des durch Nachoxydation gewonnenen Vanillins dar.

11γL Summe des durch 3 Hydrolysen gewonnenen Vanillins auf Ligningehalt berechnet.

11γM wie 11γJ, aber auf Ligningehalt berechnet.

(Die verhältnismäßig niederen Ausbeuten an Vanillin sind möglicherweise darauf zurückzuführen, daß wir Sulfitablaugen verwenden mußten, die jahrelang gestanden waren.)

Ausgießen in viel Alkohol gereinigt. Weiters untersuchten wir eine Ligninsulfosäure in technischer Schlempe, ohne sie zu isolieren (Nr. 11).

Die auf verschiedene Weise hergestellten Ligninsulfosäurepräparate waren in ihrer Zusammensetzung sehr verschieden. Bei Parallelversuchen mit ein und derselben Ligninsulfosäure wurden bei der Hydrolyse eine Genauigkeit von etwa 0,5% und von rund 1% bei der Oxydation erzielt.

Es wäre wichtig festzustellen, ob die wesentlich geringere Ausbeute bei der Hydrolyse tatsächlich auf einen prinzipiell anderen Reaktionsvorgang wie bei der oxydativen Spaltung zurückzuführen ist, oder ob nur durch die milderen experimentellen Bedingungen ein gradueller Unterschied vorliegt. *W. Lautsch*[2] weist schon darauf hin, daß bei der „alkalischen Druckkochung" das Vanillin fast ausschließlich den sulfonierten Einheiten des Lignins entstammt, während dies bei der Oxydation nicht der Fall ist. Wir haben daraufhin den Versuch so geleitet, daß wir Ligninsulfosäure zuerst der alkalischen Hydrolyse unterwarfen, das Vanillin isolierten und den noch etwas Schwefel enthaltenden Rest der Oxydation unterwarfen. Er liefert hierbei eine beträchtliche Menge Vanillin. Wird hingegen nach einer ersten Hydrolyse nach Abtrennung des gebildeten Vanillins der Rest ein zweites Mal hydrolysiert, so entsteht zwar neuerlich etwas Vanillin, es ist aber nur etwa ein Fünftel oder ein Sechstel des durch nachherige Oxydation erhältlichen. Durch eine dritte Hydrolyse erhält man nur mehr ganz geringe Mengen, u. zw. etwa 0,07% der Ausgangssubstanz. Bei einmaliger Hydrolyse dieses Präparats wurden 2,5% Vanillin, berechnet auf die Trockensubstanz, erzielt, bei dreimaliger Hydrolyse insgesamt 3,07%. Bei der direkten Oxydation desselben Präparates wurden 5,1% Vanillin, bei Hydrolyse und darauffolgender Oxydation des Restes 5,4% Vanillin erhalten. Es ist ohneweiters denkbar, daß die von *H. Hibbert* für die maximale Ausbeute gefundenen Bedingungen noch variationsfähig sind. Mehr Vanillin wäre zu erhalten, wenn man es der weiteren Einwirkung des Alkalis kontinuierlich entziehen könnte. So haben wir bei Modellsubstanzen durch Abdestillieren des Aldehyds wesentlich bessere Ausbeuten erhalten können. Es liegen die durch Hydrolyse erhältlichen Ausbeuten bei unseren Versuchen etwa zwischen 25 und 50% des überhaupt an Vanillin faßbaren Systems, jedenfalls immer beträchtlich unter den durch Oxydation erhältlichen Mengen. Es wird wohl so sein, daß durch die Hydrolyse ein Teil der Ligninsulfosäure entschwefelt wird, der kein Vanillin ergibt. Bei der Oxydation dieser Körper entsteht aber wieder Vanillin. So liefert z. B. die Hydrolyse der Ligninsulfosäure wie erwähnt etwas Acetovanillon. Dieses Phenol ergab aber bei der Oxydation[3] fast quantitativ Vanillin.

Wir sehen, daß die Frage, ob in der Ligninsulfosäure selbst zwei verschiedene Anteile vorkommen, wobei der eine nur bei der Hydrolyse, der andere nur bei der Oxydation Vanillin ergibt, noch nicht entschieden ist. Der weitaus größte Teil des Schwefels wird allerdings schon bei der

[2] *W. Lautsch* und *G. Piazolo*, Cellulosechemie **22**, 48 (1944).
[3] *A. v. Wacek* und *K. Kratzl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 1209 (1943).

Hydrolyse abgespalten, denn *H. Hibbert*[4] konnte analytisch feststellen, daß der Schwefelgehalt nach der Hydrolyse nur mehr recht gering ist. Die Reaktionen sind prinzipiell verschieden, wie aus den Modellversuchen und aus den Betrachtungen der Konstitutionsschemen des Lignins hervorgeht. Über die quantitative Seite des Problems läßt sich bis jetzt nur sagen, daß etwa ein Viertel bis ein Drittel des als Vanillin faßbaren Systems durch bloße Hydrolyse erhalten wird. Nach dem vorher Gesagten entstammt dieses Vanillin den Ligninsulfosäuren mit reversiblem Aldoltypus in der Seitenkette.

Für die Sulfitierung des Lignins ist im Durchschnitt 1 S auf 20 C, somit 1 Sulfogruppe auf 2 Guajacylpropaneinheiten notwendig. *W. Lautsch*[2] konnte durch fraktionierte Fällung der Ligninsulfosäure mit Benzacridin nachweisen, daß wesentlich höher sulfurierte Anteile, die auch bei der Oxydation viel mehr Vanillin geben, vorhanden sind. Doch ist der Anteil dieser hochsulfurierten Fraktionen in der Gesamtligninsulfosäure verhältnismäßig gering. Selbst wenn bei der alkalischen Hydrolyse aus jeder sulfitierten Einheit Vanillin entstünde, könnte so ungefähr nur die Hälfte des bei der Oxydation erhältlichen Vanillins durch bloße Hydrolyse erhalten werden, da ja hiebei *nur* die *sulfitierten* Anteile *Vanillin* ergeben.

Es gibt sicher noch andere Sulfitierungsmöglichkeiten, wenn wir uns die mannigfaltige Reaktionsfähigkeit des Lignins vor Augen halten. So wird z. B. durch Sulfitierung von hochkondensierten Ligninpräparaten (Salzsäurelignin) der reversible Adoltypus stark zurückgedrängt. Darüber soll in der 4. Mitt. Näheres berichtet werden.

Experimenteller Teil.

Nr. 9. Ligninsulfosäure: Eine Fichtenholzsulfitablauge wurde mit Wofatit entkalkt, mittels Dialyse durch kongorot- und eiweiß-dichtgeprüfte Membranfilter von den niedermolekularen Anteilen befreit und im Vakuum zur Trockene eingedampft.

Gef. OCH_3 10,54, 10,45, S 8,22, 8,15, Asche 6,08, 5,98.

5 g dieser Ligninsulfosäure wurden hydrolysiert und 0,4 g Vanillinhydrazon = = 0,19 g Vanillin = 3,8% Vanillin gefunden. Beim oxydativen Abbau nach *Freudenberg* wurden aus 5 g Substanz 6,8% und 7,7% Vanillin erhalten.

Nr. 10. Chinolingefällte Ligninsulfosäure: 4 l Fichtenholzschlempe wurden nach *K. Freudenberg*[5] mit Chinolin gefällt. Nach Entfernung des Chinolins durch Vakuum-Wasserdampfdestillation wurde die im Vakuum eingeengte Lösung unter Rühren in überschüssigen Alkohol eingetragen. Aus 4 l Schlempe wurden durch Fällung mit 4 l Alkohol 70 g Ligninsulfosäure erhalten. Der Niederschlag war stickstofffrei und enthielt viel Asche.

Ausbeute 70 g.

Gef. OCH_3 9,82, 9,71, S 5,34, 5,11, Asche 34,60, 34,17.

5 g dieses Präparates wurden hydrolysiert und 0,2 g bzw. 0,24 g Rohhydrazon = = 0,096 bzw. 0,115 g Vanillin = 1,9 bzw. 2,3% gefunden. Der oxydative Abbau ergab 8,6% und 7,7% Vanillin.

[4] *G. H. Tomlinson* und *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 345, 348 (1936); *H. Hibbert, L. K. Buckland* und *G. H. Tomlinson*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 597 (1937); *F. Leger* und *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 565 (1938).

[5] Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 262 (1933).

Nr. II. Fichtenholzschlempe: Eine alte technische Fichtenholzschlempe wurde im Vakuum bei Zimmertemperatur eingeengt. Die Lösung enthielt 18,65 g Trockensubstanz pro 100 ccm.

Gef. OCH_3 9,13, 9,40, S 7,24, 7,32, Asche 15,18, 15,51.

Hydrolyse: 50 ccm der eingedickten Fichtenholzschlempe (9,32 g T. S.) wurden mit 74,6 g NaOH und 260 ccm Wasser versetzt und hydrolysiert. In zwei völlig übereinstimmenden Parallelversuchen wurden 0,5 g Vanillinhydrazon = 0,24 g Vanillin (2,5%) erhalten.

Nachhydrolysen: 1. Die bikarbonatalkalische Mutterlauge der obigen Hydrolyse wurde auf ca. 300 ccm eingeengt, der ausgefallene, abgesaugte und mit Äther ausgekochte Niederschlag hinzugegeben, mit 75 g NaOH versetzt und gekocht (Sdp. 108°). Es wurden in beiden Parallelversuchen übereinstimmend 0,09 g Rohhydrazon = 0,043 g Vanillin, d. s. 0,5% gefunden.

2. Die bikarbonatalkalische Mutterlauge der 1. Nachhydrolyse wurde wegen des hohen Alkaligehaltes nur mehr auf 700 ccm eingeengt, mit 168 g NaOH und dem Niederschlag wie oben versetzt und gekocht. Der Siedepunkt der Lösung, aus der während der Kochung anorganische Salze ausfielen, lag bei 118°. Wir erhielten 0,2 g Rohvanillin, 0,015 g Rohhydrazon = 0,0072 g Vanillin, d. s. 0,07%.

Nachoxydation: Die bikarbonatalkalische Mutterlauge der Normhydrolyse wurde auf ein Volumen von 400 ccm gebracht, dann der vorher ausgefallene und mit Äther ausgekochte Niederschlag zugegeben und das Ganze mit 32 g NaOH und 12 ccm Nitrobenzol 3 Stunden im Rührautoklaven bei 165° erhitzt. Wir fanden so noch 0,5 g und 0,6 g Rohhydrazon = 0,24 g und 0,29 g Vanillin, d. s. 2,5% und 3,1%.

Druckoxydation: 50 ccm Fichtenholzschlempe (9,32 g T. S.) wurden mit 350 ccm Wasser, 32 g NaOH, 12 ccm Nitrobenzol 3 Stunden bei 165° im Rührautoklaven behandelt. Es wurde 1 g Rohhydrazon, d. s. 0,48 g Vanillin (5,1%) gefunden.

Zusammenfassung.

Durch vergleichende Hydrolyse und Oxydation wurde festgestellt, daß bei verschiedenen Ligninsulfosäurepräparaten 25 – 50% des durch Oxydation erhältlichen Vanillins durch Hydrolyse gefaßt werden können.

Dieser Zahl entspricht somit der Anteil an hydrolysierbarer Ligninsulfosäure (reversibler Aldoltypus).

Durch aufeinanderfolgende Hydrolyse und Oxydation wird die Anwesenheit von nichtsulfonierten Anteilen, die als solche bereits vorhanden waren oder die durch Entschwefelung der Ligninsulfosäure gebildet wurden, festgestellt.

Diese Arbeit wurde zum Teil mit Mitteln durchgeführt, die die Österreichische Holzwirtschaftsstelle zur Verfügung stellte. Es sei auch an dieser Stelle insbesondere Herrn Dir. Ing. *F. Feest* bestens gedankt.

Herrn Prof. *A. v. Wacek* wollen wir auch an dieser Stelle für seine wissenschaftliche Förderung bei dieser Arbeit unseren tief empfundenen Dank aussprechen.

Versuche zum Nachweis einer Buttersäuredehydrase im Normalserum.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **O. Hoffmann-Ostenhof** und **Gertrude Rada** †.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 23. Febr. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 11. März 1948)

In Arbeiten über den Mechanismus der Krebsentstehung schreibt *A. v. Christiani*[1] dem Buttersäureester des Cholesterins eine sehr wesentliche Rolle für die Karzinombildung zu. Diese Substanz, welche nur im Serum bzw. Gesamtorganismus des Krebskranken vorhanden sein soll, sei imstande, ein sogenanntes Lösungsferment, welches im Normalserum vorkomme und die Aufgabe habe, eventuell entstehende Karzinomzellen aufzulösen, in seiner Wirksamkeit zu hemmen. Nach den Angaben des Autors könne sich der hemmende Buttersäureester des Cholesterins im gesunden Organismus deshalb nicht bilden, weil im Normalserum ein oxytropes Ferment dafür sorge, daß entstehende Buttersäure sofort abgebaut werde. Dieses Ferment wird von *A. v. Christiani* Buttersäuredehydrase genannt; sein Nachweis sei mit Hilfe der zytolytischen Reaktion von *Freund* und *Kaminer* durchgeführt worden, das Enzym sei thermolabil und seine Wirkung vom p_H des Milieus abhängig.

Die Existenz eines derartigen Ferments wurde bereits von mehreren Seiten bezweifelt. *K. Hinsberg*[2] bemühte sich, auf chemischem Wege das Verschwinden der Buttersäure im Normalserum nachzuweisen; er konnte aber keine Abnahme des Buttersäuregehalts in seinen Serumproben nachweisen. *A. v. Christiani* bezweifelt allerdings die Beweiskräftigkeit der Versuche von *K. Hinsberg* mit der Begründung, daß durch die bei den Experimenten angewandten Bedingungen (große Serummengen) sehr bald anaerobe Verhältnisse geschaffen wurden, wodurch das oxytrope Ferment nicht wirken konnte. Auch der eine von uns (O. H.-O.)[3] hat im Verlauf von Diskussionen nach Vorträgen von *A. v. Christiani* mehrfach seine Bedenken gegen die Annahme eines solchen Ferments ohne chemischen oder enzymologischen Nachweis seiner Wirkung geäußert.

Die Frage der Existenz einer Buttersäuredehydrase im Normalserum erschien uns im Rahmen der Vorstellungen von *A. v. Christiani* über die Krebsätiologie so wesentlich, daß wir Versuche durchführten, das Enzym auf fermentchemische Weise nachzuweisen, worüber in der vorliegenden Mitteilung berichtet werden soll.

---

[1] *A. v. Christiani*, Biochemische Forschungen auf dem Gebiete der Krebskrankheit, Wien 1946, insbes. S. 2 ff, Kap. II, IV, V–VII; S. 79, Abschn. E.

[2] *K. Hinsberg*, Z. Krebsforsch. **54**, 270 (1943).

[3] Vgl. z. B. Wien. Klin. Wschr. **60**, 24 (1948).

I. *Versuche in der Apparatur nach Warburg.* Es wurde eine Anzahl von Versuchsreihen unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. 7—10 ccm Normalserum[4] wurden mit 0,6—13 mg mehrfach durch Umkristallisieren gereinigtem Natriumbutyrat mit oder ohne Zusatz von Pufferlösung ($p_H = 7{,}3$) sowie mit oder ohne vorherige Sättigung mit O_2, in der Apparatur nach *Warburg* bis zu 48 Stunden lang bebrütet, wobei niemals die geringste Mehraufnahme an O_2 gegenüber den Kontrollen festgestellt werden konnte, was zu erwarten wäre, wenn eine oxytrope Buttersäuredehydrase das Butyrat dehydrieren würde. Selbst die geringste angewandte Substratmenge müßte unter diesen Bedingungen bei einer fermentativen Wirkung einen merklichen Manometerausschlag verursachen.

II. *Versuche mit der Methylenblaumethodik.* Dehydrasen sind allgemein imstande, eventuell unter Mitwirkung von Überträgersystemen, Akzeptorfarbstoffe, so insbesondere Methylenblau, bei Einhaltung bestimmter Bedingungen zu entfärben, wenn das entsprechende Substrat zugegen ist. Wir führten eine analoge Versuchsreihe zu der oben geschilderten mit der Methylenblaumethodik in der *Thunberg*-Apparatur durch, konnten aber auch hier niemals die Wirkung einer Dehydrase beobachten. —

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß es unmöglich ist, mit Hilfe der beiden enzymchemischen Methoden die Existenz einer Buttersäuredehydrase nachzuweisen, wodurch diese wohl weitgehendst in Frage gestellt wird. Weitere Versuche, einen eventuellen durch andere Fermente katalysierten Abbau der Buttersäure im Serum nachzuweisen, sind in Vorbereitung.

Bemerkungen zu der vorstehenden Arbeit von O. Hoffmann-Ostenhof und G. Rada

Von **A. Christiani**.

Aus dem Laboratorium für Krebsforschung am Krankenhaus der Stadt Wien-Lainz.

(Eingelangt am 17. März 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 15. April 1948.)

Zu der vorläufigen Mitteilung von *Hoffmann-Ostenhof* und *Rada* über Versuche zum Nachweis einer Buttersäuredehydrase im Normalserum wäre folgendes zu bemerken:

Bei meinen biochemischen Untersuchungen ergab sich zwischen Carcinomserum und Normalserum ein stets reproduzierbarer Unterschied. Setzt man zu 2,5 ccm eines mit Äther ausgeschüttelten Carcinomserums 1 mg Cholesterin und $^1/_2$ mg Buttersäure, bebrütet es und schüttelt wieder mit Äther aus, so findet man im Extrakt einen Stoff, der in

[4] Für die Überlassung von Normalserum (Pferdeserum) sind wir dem Staatlichen Serotherapeutischen Institut (Vorstand Prof. *M. Eisler*) zu Dank verpflichtet.

seinem biologischen Verhalten gegenüber dem krebszellösenden Stoff des Normalserums (Pferdeserum) dem synthetischen Cholesterinbutyrat gleicht. Der gleiche Versuch ergibt im Normalserum keine Bildung dieses Stoffes.

Dieser kennzeichnende Unterschied kann nun mehrfach theoretisch erklärt werden:

Unter der Annahme, daß es sich bei diesem Stoff um Cholesterinbutyrat handelt, sind zu dessen Bildung aus physiologischen Analogien folgende Vorbedingungen denkbar:

1. Eine aufbauende Esterase, die entweder nur im Carcinomserum wirksam wäre und im Normalserum fehlt bzw. blockiert ist, oder die in beiden Seren wirksam ist, aber im Normalserum durch eine Cholesterinbutyrat spaltende Esterase kompensiert ist. Diese spaltende Esterase wäre nun ihrerseits im Carcinomserum fehlend oder blockiert.

2. Eine der beiden zugesetzten Esterkomponenten oder beide werden im Normalserum entweder abgebaut oder andersartig verwendet, im Carcinomserum aber nicht.

3. Diese Fermente sind physiologischerweise nur in beschränkter Stärke wirksam, die weder durch Anbot überphysiologischer Substratmengen noch durch beliebige Verlängerung der Einwirkungsdauer über ein bestimmtes charakteristisches Maß erhöhbar ist. Bei Vorlage physiologische Grenzen weit überschreitender Testsubstrate muß daher vorausbedacht werden, in welcher Größenordnung ungefähr Maßdifferenzen zu erwarten sind.

Was nun eine aufbauende Esterase im Carcinomserum anlangt, so war sie von vornherein anzunehmen, da der Ester sich darin obligat bildet. Im Normalserum dagegen konnte erst durch Änderung des p_H oder auch durch Versuchsanordnung im anaeroben Milieu (Stickstoff- oder Kohlensäureatmosphäre) ihr Vorhandensein erschlossen werden. Wodurch aber wird sie im Normalserum unwirksam? Die p_H-Verhältnisse sind in beiden Serumarten gleich, daher irrelevant. Es ist jedoch denkbar, daß das aerobe Milieu des Normalserums die aufbauende Esterase nicht aktiv werden läßt.

Mischt man Normal- und Carcinomserum zu gleichen Teilen, so zeigt sich, daß der Cholesterinbutyrataufbau trotzdem vor sich geht, also jene Hemmung der aufbauenden Esterase aus dem Normalserum nicht auf die wirksame aufbauende Esterase übertragen wird.

Das legt die Schlußfolgerung nahe, daß es sich im Normalserum nicht um eine blockierende Eigenschaft des Milieus gegenüber Aufbauesterase allein handeln muß, sondern daß Cholesterinbutyrat in dem gleichen Maße, in dem es gebildet wird, auch schon durch eine spaltende Esterase abgebaut wird, die nach physiologisch bekannten Analogien ein und dasselbe Ferment sein kann, das je nach den Milieuverhältnissen (aerob, nicht aereob) einmal spaltet und einmal aufbaut.

Nachdem im Carcinomserum anaerobe Verhältnisse vorliegen, käme der spaltende Effekt nicht zur Auswirkung. Für das Vorhandensein einer spaltenden Eigenschaft der Normalserum-Esterase spricht das Ergebnis

folgenden Versuches: Kleine Mengen zugesetzten Cholesterinbutyrats (0,2 γ/ccm) werden, im Normalserum am biologischen Test gemessen, zum Verschwinden gebracht, während ätherausgeschütteltes Carcinomserum die gleiche Cholesterinbutyratmenge unverändert nachweisen läßt. (Die Ätherausschüttelung ist zwecks Entfernung des nativ vorhandenen Cholesterinbutyrats notwendig.)

Noch wäre zu überlegen, ob der Unterschied in der Cholesterinbutyratsynthesefähigkeit zwischen Normal- und Carcinomserum nicht auf Abbau einer seiner Komponenten beruht. Cholesterin als eines der stabilsten Stoffwechselprodukte wird nicht verändert. Über den Buttersäurestoffwechsel wissen wir wohl wenig Sicheres: Es ist durchaus denkbar, daß die Kohlehydratabbaustufe Buttersäure im normalen oxydativen Verlauf überhaupt nicht oder nur instabil durchschritten wird. Im letzten Falle würde man ein buttersäureabbauendes Ferment (wahrscheinlich im Hinblick auf *Wieland*s Theorie eine Dehydrase) annehmen. Im Carcinomstoffwechsel würde das Vorhandensein des Cholesterinbutyrats die Bildung von Buttersäure voraussetzen, diese also an das anoxybiotische Milieu gebunden sein.

Die physiologisch auftretende Dehydrase würde vermutlich nur geringfügige Buttersäuremengen im Normalen zu fermentieren haben, da über einen chemisch faßbaren höheren Buttersäurespiegel im Blut nichts bekannt ist. Demnach ist auch die spezifische Dehydrase auf eine physiologisch beschränkte Wirkungsbreite eingestellt.

So bildet sich Cholesterinbutyrat im Carcinomserum aus im Überschuß vorgelegter Buttersäure (500 γ in $2^1/_2$ ccm) dennoch bloß in durchschnittlich 65 γ pro ccm Serum, d. h. nur ungefähr 12 γ Buttersäure werden zur Estersynthese herangezogen. In ungefähr angenäherten Größenordnungen dürften sich also korrelative Fermentwirkungen bewegen. Keinesfalls aber kann der Buttersäurespiegel die vorgelegten Buttersäuremengen (mindestens 5 mg-$^0/_0$) jemals physiologischerweise erreichen; demnach ist die zum Abbau solcher Mengen benötigte Dehydrase auf keinen Fall zu erwarten; vielmehr dürfte sich der Abbau in solchen Dimensionen bewegen, die *chemisch durch keine der bekannten Methoden erfaßt werden können, weil diese in Betracht kommenden Mengen noch innerhalb der Fehlerbreite, ja unter der Ablesbarkeitsschwelle liegen.*

Nach den bisherigen Arbeiten sowohl *Hinsberg*s als auch *Hoffmann-Ostenhof*s glaube ich heute annehmen zu dürfen, daß nicht die ganze, auch von mir im in vitro-Versuch vorgelegte Buttersäuremenge mit Hilfe der Dehydrase abgebaut wird, sondern größtenteils nach der Bebrütung wiedergefunden werden kann. Warum trotz des Buttersäureüberschusses im Normalserum kein Ester gebildet wird, wurde im vorstehenden bereits beleuchtet: Die esteraufbauende Esterase arbeitet im aeroben Milieu nicht, bzw. wird ein fakultativer Aufbau durch die spaltende Tätigkeit der Esterase kompensiert. Die bei Anwesenheit von Hemmstoffen physiologischerweise stattfindende Cholesterinbutyratsynthese kann nach diesen erweiterten Ausführungen sowohl auf Grund einer Blockierung der Buttersäuredehydrase als auch der spaltenden Esterase beruhen.

Keinesfalls jedoch ändert sich an den diesbezüglichen Tatsachen, die zur Aufstellung meiner Krebstheorie den Grund gelegt haben, das geringste, selbst wenn der Begriff „Buttersäuredehydrase" durch Hinzunahme weiterer *erklärender* Faktoren eine Erweiterung erfährt.

Diese Tatsachen bleiben unberührt:

1. Bildungsfähigkeit des Cholesterinbutyrats im anaeroben Milieu, deren Fehlen im aeroben normalen Milieu.
2. Abbau von zugesetztem Cholesterinbutyrat im Normal-, Unverändertbleiben dessen im Carcinomserum.
3. Bildung und Nachweis des Cholesterinbutyrats bei Anwesenheit von Hemmstoffen.
4. Rückführung aller besprochenen Vorgänge auf fermentative Prozesse.

Absorptionsspektrographische Studien an l-Ascorbinsäure I.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **E. Schauenstein**
(unter experimenteller Mitarbeit von **Inge Ochsenfeld-Lohr, Helga Puxkandl** und **Margret Stampfer**).

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

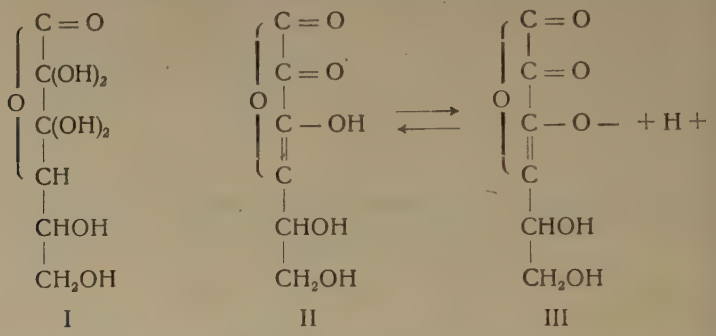
(Eingelangt am 6. März 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 11. März 1948.)

Oxydiert man l-Ascorbinsäure 1. mit p-Benzochinon[1], 2. mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Platinschwarz[2] und 3. elektrochemisch in salzsaurer Lösung, so entsteht bei allen Reaktionen im Endstadium ein Stoff, dessen ultraviolettes Absorptionsspektrum folgende übereinstimmende Daten aufweist:

	ν'_{max} mm^{-1}	log ε_{max}	ε_{max}
l-Ascorbinsäure, oxydiert mit p-Benzochinon .	3300	–	–
„ „ „ „ H_2O_2	3370	2,58	380
„ elektrochemisch oxydiert . .	3150	2,56	361
l-Ascorbinsäure in H_2O[3] (zum Vergleich) . .	4100	3,98	9550

[1] Merck's Jahresber. **50**, 70 (1931).
[2] *I. C. Ghosh* und *P. C. Rhakshit*, Biochem. Z. **299**, 401 (1938).
[3] Vgl. z. B.: *H. Mohler*, Absorptionsspektr. d. chem. Bindung, Verl. Fischer, Jena 1943; *H. Rudy*, Naturwiss. **24**, 497 (1936); *G. Scheibe*, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 594 (1925).

Die spektrographische Untersuchung des Oxydationsverlaufes mit H_2O_2 ergab zunächst eine Gesamtdauer der Reaktion von 17 Tagen bei 20° C. Die auch in biologischer Hinsicht interessante Oxydation führt primär zu einem relativ stabilen, tagelang beständigen Zwischengleichgewicht, in dem der überwiegende Anteil der Ascorbinsäuremoleküle (ca. 87%) wahrscheinlich als doppelt hydratisierte Dehydroascorbinsäure (I) vorliegt, während ca. 13% der Anfangskonzentration dem Spektrum entsprechend sehr plausibel in folgendem Gleichgewicht angenommen werden können:



Der Endkörper bildet sich nun nach etwa 90 Stunden aus dem Zwischengleichgewicht I ⇄ II ⇄ III, und zwar zunächst vorwiegend aus der im Überschuß vorhandenen Form I und erst gegen Ende der Reaktion aus II und III, wobei die in verschiedenen Übergangsstadien aufgenommenen Absorptionskurven auf ein echtes Umwandlungsgleichgewicht ohne weiteren Zwischenkörper schließen lassen.

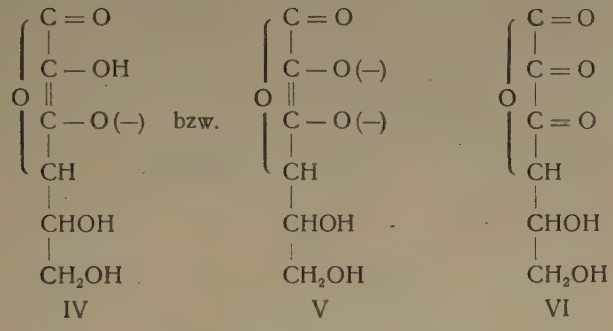
Die Konstitution des Endstoffes aller drei Oxydationen weist — zum Teil im Gegensatz zu den bisherigen Annahmen[2] — sicher nicht mehr die Gruppierung $\rangle C{=}C{-}C{=}O$ auf, sondern ist, wie aus entsprechend herangezogenem Vergleichsmaterial hervorgeht, aller Wahrscheinlichkeit nach durch das System $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ charakterisiert.

Die experimentell auf Grund der nach *Michaelis*[4] berechneten Dissoziationskurven gemessene Absorption der beiden Ionenformen von l-Ascorbinsäure ergibt die Identität der Wellenzahlen der Maxima von bivalentem Anion und reversibel oxydierter Form. Hiedurch erscheint die Triketostruktur der reversibel oxydierten Ascorbinsäure zusätzlich belegt. Bemerkenswert ist das ähnliche Verhalten von Brenzkatechin, das in alkalischer Lösung nach Messungen von *A. Saint-Maxen* und *E. Dureuil*[5] gleichfalls bereits ein Spektrum vom Typ des o-Chinons aufweist und andererseits neben l-Ascorbinsäure bei der biologischen Oxydation der Pflanzen eine entscheidende Rolle spielt.

---

[4] *L. Michaelis*, Die Wasserstoffionenkonzentration I., Springer, Berlin 1922.
[5] C. R. Acad. Sci. Paris **197**, 1411 (1933).

Die UV-Absorption der beiden Ionenformen von l-Ascorbinsäure läßt außerdem an Hand der seinerzeit von *Ghosh* und *Rhakshit*[2] durchgeführten Messungen des p_H-Wertes und der optischen Aktivität bezüglich der Konstitution der beiden Ionen den ungeöffneten Laktonring annehmen (IV u. V):



IV V VI

Über den Laktonring der Endkörper bei den Oxydationen 1. und 2. läßt sich keine nähere Aussage machen. In metaphosphorsaurer Lösung wandelt sich jedoch Ascorbinsäure praktisch quantitativ in die Triketoform um, deren biologische Wirksamkeit im Tierversuch erwiesen werden konnte. Dieses Ergebnis macht es sehr wahrscheinlich, daß die elektrochemisch in salzsaurer Lösung erhaltene Triketoform tatsächlich reversibel oxydierte l-Ascorbinsäure (Dehydroascorbinsäure) darstellt und dementsprechend nach VI zu formulieren ist.

Die Möglichkeit, Ascorbinsäure in salzsaurer Lösung elektrochemisch in eine absorptionsspektrographisch exakt definierbare, reversible Form überzuführen, erscheint vor allem als Grundlage für eine neuartige, bequeme und weitgehendst spezifische qualitative Erkennungs- sowie quantitative Bestimmungsmethode für l-Ascorbinsäure vielversprechend, die den bisher benützten Methoden sicherlich überlegen ist.

Die ausführliche Veröffentlichung unserer Untersuchungen wird demnächst erfolgen.

Resynthese des Visnagins und Synthese des Isovisnaginons.

(Vorläufige Mitteilung).

Von **W. Gruber** und **F. E. Hoyos.**

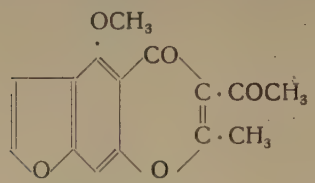
Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 20. April 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 29. April 1948.)

Die in der 1. Mitt. über natürliche Chromone[1] ausgeführte Methode der Resynthese des Kellins aus seinem Alkalispaltprodukt, dem Kellinon,

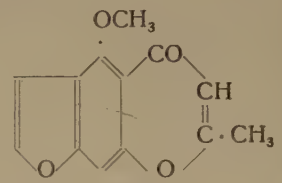
[1] *E. Späth* u. *W. Gruber,* Ber. dtsch. chem. Ges. **71,** 106 (1938).

wurde auf das analoge Spaltstück, das Visnaginon, übertragen, wobei das 3-Acetylvisnagin[2] entstand. Für die Abspaltung des Acetylrestes haben wir vorteilhafterweise 0,5 n Natriumäthylat in Alkohol verwendet, das bei Zimmertemperatur 12 Stunden auf I einwirkte. Nach dem Vertreiben des Äthylalkohols im Vakuum bei 30° Wasserbadtemperatur versetzten wir mit Wasser und ätherten aus; das bei der Reaktion mitentstandene laugelösliche Visnaginon haben wir der ätherischen Lösung mit 0,5%iger Kalilauge entzogen, den Äther verdampft und den Abdampfrückstand bei 0,005 Torr und 140 – 150° Luftbad destilliert. Nach dem Umlösen aus Äther unter Druck schmolz die Substanz bei 143 – 145° (Vak.-Röhrchen) und war mit natürlichem Visnagin ident. Mischprobe.



I

$C_{15}H_{12}O_5$ Ber. OCH_3 11,39
Gef. OCH_3 11,51



II

$C_{13}H_{10}O_4$ Ber. OCH_3 13,48
Gef. OCH_3 13,54

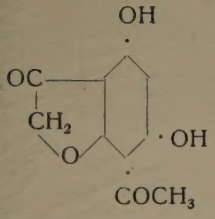
Aus 2,053 g I entstanden mit 0,18 g Na in 16 ccm Äthanol 0,313 g II, das sind 18% der Th.

Wir haben nun versucht, die Ausgangssubstanz für die Resynthese, das Visnaginon, synthetisch darzustellen und hielten dazu eines der Cumaranone XVI oder XVII[3], die bei der Einwirkung von Chloracetonitril auf Phloracetophenon entstehen, für das geeignete Material. Zur Überführung des Cumaranons in das entsprechende Cumaron acetylierten wir mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Acetylchlorid, wobei 3 Acetylreste eintraten, wie die Acetylbestimmung zeigte. Unter vorerst hypothetischer Zugrundelegung der Formel XVII für das eine Isomere entsteht bei der Acetylierung die Verbindung III in ausgezeichneter Ausbeute. Dieses 3, 4, 6-Triacetoxy-7-acetylcumaron (III) nahm in Eisessig mit Pd-mohr die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff auf; bei der Destillation der Dihydroverbindung im Hochvakuum trat die Bildung des Furanringes unter Abspaltung von Essigsäure auf, so daß dabei 4, 6-Diacetoxy-7-acetylcumaron (IV) entstand. Durch Verseifung mit alkoholischer Lauge in der Kälte konnten wir zum entsprechenden Diphenol V kommen, das mit Diazomethan in ätherischer Lösung in einen Monomethyläther überging. Durch energische Methylierung mit Jodmethyl, das wir auf das Natriumphenolat des Monomethyläthers einwirken ließen, erhielten wir in glatter Ausbeute den Dimethyläther VII, der sich als Isomeres mit dem Visnaginonmethyläther vergleichen ließ.

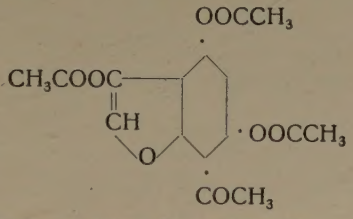
---

[2] *E. Späth* u. *W. Gruber*, ebenda **74**, 1492 (1941).
[3] *W. Gruber* u. *Franziska Traub*, Mh. Chem. **77**, 414 (1947).

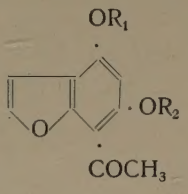
In der 2. Mitt. über natürliche Chromone[2] wurde die Konstitution des Visnagins durch Abbau sichergestellt, womit dem Visnaginonmethyläther nur die Formel VIII zukommen kann. Unser synthetisch gewonnener Dimethyläther ist nicht ident mit dem aus Visnagin gewonnenen und hat daher tatsächlich die Formel VI, das Ausgangs-Cumaranon also XVII. Leider konnten wir dieselbe Reaktionsfolge an XVI wegen Substanzmangels nicht durchführen[3].



XVII: Schmp. 216–218° (Zers.).



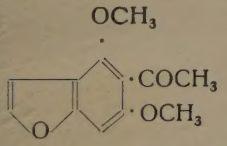
III: Schmp. 156–158°.



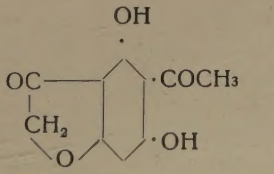
IV: $R_1 = R_2 = OCCH_3$, Öl.

V: $R_1 = R_2 = H$, Schmp. 222–224°.

VI: $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$, Schmp. 126–128°.

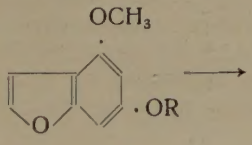


VIII: Schmp. 133–135°.



XVI: Schmp. 231–234° (Zers.).

VII: $R_1 = R_2 = CH_3$, Schmp. 166–167°.



XI: $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$, Schmp. 106–108°.

IX: R = H, Öl.

X: $R = OCCH_3$, Schmp. 67–68°.

Wir versuchten deshalb auf einem 2. Weg zum Visnaginon zu kommen, der seinen Ausgang vom Phloroglucinmonomethyläther nimmt und mittels derselben Reaktionsfolge zum 4-Methoxy-6-oxycumaron (IX) geführt hat. Dieses Produkt lagerten wir in Form seines Acetylderivates (X) nach *Fries* um und erhielten dabei ein Produkt, das mit Visnaginon nicht ident war, aber durch Vergleich der Methyläther von XI und VII die angegebene Konstitution haben muß. Die Synthese des „Isovisnagins" aus „Isovisnaginon" (XI) konnten wir wegen Substanzmangel nicht mehr durchführen.

Alle hier beschriebenen Verbindungen und ihre (hier nicht genannten) funktionellen Derivate haben wir durch Analysen belegt, die in der Hauptarbeit veröffentlicht werden. Nur äußere Umstände zwingen uns zu dieser vorläufigen Mitteilung.

Herausgeber: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Wien I, Universitätsplatz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Pd. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währinger Straße 38. — Druck: Christoph Reisser's Söhne, Wien V, Arbeitergasse 1—7.
Papierzuweisung: 101/48/1/58.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

während die Vorlage in der ersten folgenden Klassensitzung nachträglich erfolgen kann, so daß in der Drucklegung geeigneter Manuskripte eine Verzögerung nicht eintritt.

6. Die Drucklegung erfolgt grundsätzlich in der Reihenfolge des Einlaufs, sofern die Korrekturen pünktlich erledigt werden.

7. Kurze Mitteilungen (Umfang bis zu 2 Druckseiten der Monatshefte), deren Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, können außerhalb der normalen Reihenfolge in das gerade im Druck befindliche Heft eingereiht werden. Für Einsendung, Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziffer 5.

8. Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes durch die Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

9. Die Verfasser erhalten vom Verlag eine Fahnenkorrektur. Mit den korrigierten Fahnen ist das Manuskript an den Verlag zurückzusenden, das bei der Akademie der Wissenschaften in Wien verwahrt wird. Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden.

10. Die Verfasser erhalten von ihrer Arbeit 75 Sonderdrucke unentgeltlich und können bis zu 25 Exemplare gegen angemessene Entschädigung vom Verlag beziehen, wenn diese bei Rücksendung der Fahnenkorrektur bestellt werden. Die Kosten hierfür sind im eigenen Interesse vorher beim Verlag zu erfragen.

11. Für die Sicherung oder Veröffentlichung solcher wissenschaftlicher Arbeiten, die für die „Monatshefte" aus äußeren Gründen nicht in Frage kommen, stehen noch folgende Einrichtungen der Akademie zur Verfügung:

a) Zur Sicherung von Prioritätsrechten nimmt die Akademie versiegelte Schreiben zwecks befristeter oder unbefristeter Hinterlegung entgegen.

b) Umfangreiche Arbeiten, auch solche von zusammenfassendem Charakter, Monographien o. ä. können der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse zur Veröffentlichung im Rahmen der hierfür vorgesehenen „Denkschriften der Österreichischen Akademie der Wissenschaften" vorgelegt werden. Diese Beiträge werden in Zukunft gesondert betitelt, gebunden und einzeln käuflich herausgegeben werden.

12. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausdrücklich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Fortsetzung von der II. Umschlagseite Seite

Zinke, A., F. Hanus und O. Ferrares †. Zur Kenntnis des Coronens (1. Mitteilung) 343

Späth, E. † und M. Pailer. Zur Konstitution des Emetins. 348

Kunze, F. Die freie Oberflächenenergie binärer Systeme als Funktion der zwischen den Molekeln wirkenden Kräfte 362

Kratzl, K. und I. Khautz. Über das Bauprinzip der Seitenketten der Ligninsulfosäuren. I. (Hydrolyseversuche an Modellsubstanzen) . . . 376

Kratzl, K. Über das Bauprinzip der Seitenketten der Ligninsulfosäuren. II. (Hydrolyseversuche an Ligninsulfosäuren, Ligninpräparaten und Lignin) 392

Kratzl, K. und I. Khautz. Über das Bauprinzip der Seitenketten der Ligninsulfosäuren. III. (Über den Anteil der hydrolysierbaren Ligninsulfosäure in der Sulfitablauge) 406

Hoffmann-Ostenhof, O. und G. Rada †. Versuche zum Nachweis einer Buttersäuredehydrase im Normalserum. (Vorläufige Mitteilung) . . . 411

Christiani, A. Bemerkungen zu der vorstehenden Arbeit von O. Hoffmann-Ostenhof und G. Rada 412

Schauenstein, E. Absorptionsspektrographische Studien an l-Ascorbinsäure I. (Vorläufige Mitteilung) 415

Gruber, W. und F. E. Hoyos. Resynthese des Visnagins und Synthese des Isovisnaginons. (Vorläufige Mitteilung) 417

ED IN STACKS

SPRINGER-VERLAG IN WIEN

Acta Physica Austriaca

Unter Mitwirkung der Österreichischen Akademie der Wissenschaften

Herausgegeben von **K. W. Fritz Kohlrausch**, Graz, und **Hans Thirring**, Wien
Schriftleitung: **Paul Urban**, Graz

Die Zeitschrift bringt Originalarbeiten aus allen Gebieten der theoretischen und experimentellen Physik und berichtet über die Fortschritte der physikalischen Forschung in aller Welt. Angesichts der Verzweigung und weitgehenden Spezialisierung der modernen Wissenschaften erblickt die Zeitschrift ein Hauptziel darin, eine Gesamtschau der Physik zu vermitteln.

Die Zeitschrift erscheint zwanglos nach Maßgabe des einlaufenden Materials in einzelnen berechneten Heften wechselnden Umfanges, die zu Bänden von etwa 400 Seiten vereinigt werden.

Der erste Band liegt nunmehr vollständig vor.

Band I, Heft 1

(Ausgegeben im Mai 1947)

Mit 34 Abbildungen, 104 Seiten. In Österreich S 24·—, im Ausland sfr. 12·—

Band I, Heft 2

(Ausgegeben im November 1947)

Mit 28 Abbildungen, 95 Seiten. In Österreich S 28·—, im Ausland sfr. 14·—.

Band I, Heft 3

(Ausgegeben im Februar 1948)

Mit 15 Abbildungen, 36 Seiten. In Österreich S 28·—, im Ausland sfr. 14·—.

Inhaltsverzeichnis: *Schrödinger, E.* Die Besonderheit des Weltbilds der Naturwissenschaft. — *Philipp, Elisabeth M.* Über die Änderung der Resonanzwellenlänge und Dämpfung von Hohlraum-Schwingkreisen beim Einbringen dielektrischer Ringe. — *Flamm, L.* Elektrische Feldmechanik. — Buchbesprechungen.

Band I, Heft 4 (Schlußheft)

(Ausgegeben im April 1948)

Mit 21 Abbildungen, 111 Seiten. In Österreich S 38·—, im Ausland sfr. 18·—.

Gewidmet dem Internationalen Kongreß der Ramanspektroskopiker in Bordeaux. 5.—10. April 1948.

Inhaltsverzeichnis: *Kohlrausch, K. W. F.* Geleitworte zur Sondernummer „Ramanheft". — *Kohlrausch, K. W. F.* und *H. Wittek.* Nitrosamin, Nitramin, Nitrourethan. — *Wittek, H.* Polynitroparaffine. — *Kahovec, L.* Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Aminen (II). — *Vogel-Högler, Ruth.* Organische Schwefelverbindungen I: Alkyl-Sulfide, -Senföle, -Rhodanide. — *Vogel-Högler, Ruth.* Organische Schwefelverbindungen II: Die Sulfonyl- und die Sulfuryl-Gruppe. — *Eucken, M.* und *J. Wagner.* Schwefelverbindungen III: Polythionate. — *Seewann-Albert, H.* Chloral, Bromal und deren Hydrate. — *Seewann-Albert, H.* und *L. Kahovec.* Säurehalogenide I: Halogenide der Essig-, Propion-, Toluylsäure. — *Seewann-Albert, H.* Säurehalogenide II: — *Gerhold, M.* und *L. Kahovec.* Untersuchungen von Kristallalkoholaten im Ramaneffekt I. — *Roesler, F. C.* Notiz über die innere Beweglichkeit des Cyklohexan-Wannenmodells. — *Kohlrausch, K. W. F.* Ramanspektroskopische Untersuchungen an Deuterium-, Chlor- und Bromverbindungen des Thiophens. — *Theimer, O.* Ramanspektroskopischer Beitrag zur Frage nach dem Dissoziationsgrad gelöster Nitrate.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Printed in Austria